ÉRIE A, N° 684.
N° D'ORDRE :
1440.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Joseph PÉRARD,
Ingénieur des Arts et Manufactures.

1re THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE CERTAINS DÉRIVÉS DES ACIDES *p*-DIALCOYLAMINO-*o*-BENZOYLBENZOÏQUES.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 22 décembre 1911, devant la Commission d'Examen.

MM. A. HALLER, *Président.*
J. PERRIN, BLAISE, } *Examinateurs.*

PARIS,
GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1911

Série A, n° 684.
N° d'ordre :
1440.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Joseph PÉRARD,
Ingénieur des Arts et Manufactures.

1re **THÈSE.** — Contribution a l'étude de certains dérivés des acides *p*-dialcoylamino-*o*-benzoylbenzoïques.

2e **THÈSE.** — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 22 décembre 1911, devant la Commission d'Examen.

MM. A. HALLER, *Président.*
J. PERRIN, } *Examinateurs.*
BLAISE, }

ACAD.
LYON BAT.
BIBL.

PARIS,
GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1911

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen	P. APPELL, Professeur	Mécanique rationnelle.
Doyen honoraire	G. DARBOUX	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires	CH. WOLF.	
	J. RIBAN.	
Professeurs	LIPPMANN	Physique.
	BOUTY	Physique.
	BOUSSINESQ	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	H. POINCARÉ	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	Y. DELAGE	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	G. BONNIER	Botanique.
	DASTRE	Physiologie.
	KŒNIGS	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN	Géographie physique.
	GOURSAT	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN	Histologie.
	HALLER	Chimie organique.
	JOANNIS	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT	Minéralogie.
	ANDOYER	Astronomie physique.
	PAINLEVÉ	Mathématiques générales.
	HAUG	Géologie.
	HOUSSAY	Zoologie.
	H. LE CHATELIER	Chimie.
	Gabriel BERTRAND	Chimie biologique.
	Mme P. CURIE	Physique générale.
	CAULLERY	Zool. (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ	Chimie appliquée.
	G. URBAIN	Chimie.
	BOREL	Théorie des fonctions.
	MARCHIS	Aviation.
	Jean PERRIN	Chimie physique.
	G. PRUVOT	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	N	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	N	Calcul différentiel et Calcul intégral.
Professeurs adjoints	PUISEUX	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC	Physique.
	MATRUCHOT	Botanique.
	MICHEL	Minéralogie.
	HÉROUARD	Zoologie.
	Léon BERTRAND	Géologie.
	Rémy PERRIER	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	MOLLIARD	Physiologie végétale.
	COTTON	Physique.
Secrétaire	D. TOMBECK.	

48476 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins.

A MON CHER MAITRE

M. LE PROFESSEUR HALLER,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

Hommage de profonde reconnaissance.

A

MONSIEUR MAQUENNE,

MEMBRE DE L'INSTITUT,
PROFESSEUR A L'ÉCOLE CENTRALE.

Hommage de respectueux attachement.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551628_0064

A

MONSIEUR BUQUET,

DIRECTEUR HONORAIRE DE L'ÉCOLE CENTRALE.

A

MONSIEUR NOËL,

SÉNATEUR,
DIRECTEUR DE L'ÉCOLE CENTRALE.

A

MONSIEUR MONNORY,

SOUS-DIRECTEUR DE L'ÉCOLE CENTRALE,
DIRECTEUR DES ÉTUDES.

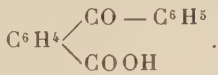
Respectueux hommages.

PREMIÈRE THÈSE.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DE
CERTAINS DÉRIVÉS DES ACIDES
P-DIALCOYLAMINO-O-BENZOYLBENZOIQUES.

INTRODUCTION.

L'acide *o*-benzoylbenzoïque est généralement considéré dans la littérature comme un acide γ-cétonique ayant la formule

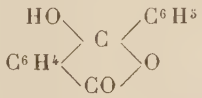


Cependant Bredt [1], à la suite d'un travail sur l'acide lévulique

$$CH^3 - CO - CH^2 - CH^2 - CO(OH),$$

fut conduit à proposer, pour tous les composés considérés jusqu'alors comme des acides γ-cétoniques, des formules de constitution qui en font des oxylactones.

Dans l'hypothèse de Bredt, l'acide benzoylbenzoïque se formulerait



(1) BREDT, *Liebig's Annalen*, t. 236, p. 225.

Graebe, Kohn et Huguennin (1) ayant obtenu les acides dioxybenzoylbenzoïques et diéthylaminométaoxybenzoïques par fusion alcaline de la fluorescéine et de la rhodamine tétraéthylée, furent conduits à leur attribuer la formule oxylactonique de Bredt, parce que ces deux acides ne subissent pas la condensation anthracénique sous l'influence des déshydratants. Mais ils considèrent que ces deux composés forment des exceptions et que les autres acides orthobenzoylbenzoïques sont bien de véritables acides γ-cétoniques.

MM. Haller et Guyot (2) ayant, pour la première fois, préparé le chlorure de l'acide benzoylbenzoïque montrèrent que celui-ci se condense avec le benzène, en présence de chlorure d'aluminium, pour donner de la diphénylphtalide, sans qu'il soit possible de constater, dans cette réaction, la formation de son isomère, le dibenzoyl benzène (II)

(I) $$\begin{array}{l} C^6H^4 \diagdown \\ \qquad\quad C \diagup C^6H^5 \\ C^6H^4 \diagup \qquad \diagdown O \\ \qquad\quad CO \diagup \end{array}$$

(II) $$C^6H^4 \begin{array}{l} \diagup CO - C^6H^5 \\ \diagdown CO - C^6H^5 \end{array}$$

D'autre part, ils obtinrent la formation de l'acide benzoylbenzoïque par condensation ménagée du dichlorure de phtalide et du benzène en présence de quantité insuffisante de chlorure d'aluminium.

Ces faits semblaient indiquer pour l'acide benzoylbenzoïque une constitution lactonique; mais plus tard, Graebe et Ulmann (3) constatèrent que le chlorure de l'acide benzoylbenzoïque traité par l'ammoniaque gazeuse donne une amide que l'hypobromite de sodium transforme

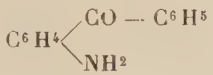
---

(1) Graebe, Kohn, Huguennin, *Archives des Sciences physiques et naturelles de Genève*, t. II, 1893, p. 92.

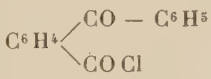
(2) Haller et Guyot, *Comptes rendus*, t. CXIX, p. 140.

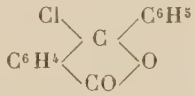
(3) Graebe et Ulmann, *Liebig's Annalen*, t. CCXCI, p. 9.

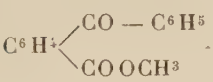
en orthoaminobenzophénone

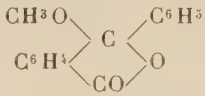


Cette réaction ne peut s'expliquer qu'en attribuant à l'acide benzoylbenzoïque une constitution cétonique et, par suite, MM. Haller et Guyot furent conduits à admettre pour cet acide deux formes tautomères (1). H. Meyer démontra ce fait d'une façon certaine en préparant les chlorures et les éthers correspondants à ces deux formes (2)

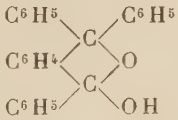
(I) 

(II) 

(I *bis*) 

(II *bis*) 

Plus tard, MM. Guyot et Catel, ayant fait réagir le bromure de phénylmagnésium : 1° sur l'*o*-benzoylbenzoate de méthyle obtenu par éthérification directe; 2° sur le phtalate neutre de méthyle; 3° sur le diphénylphtalide, obtinrent dans ces trois cas un même composé, auquel ils attribuèrent la constitution représentée par la formule suivante (β_1) (3) :

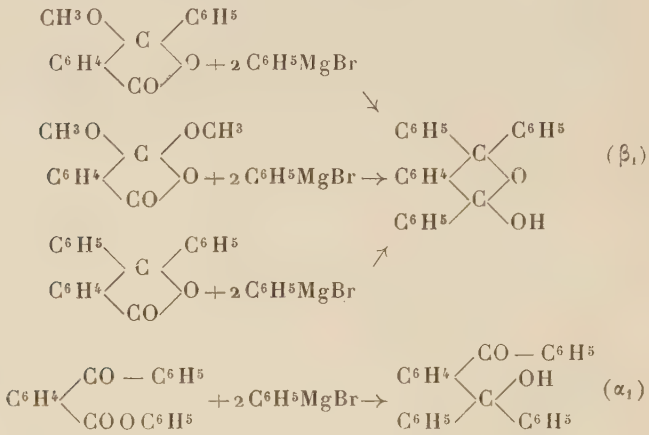
(β_1) 

Ils durent supposer, pour cela, que l'*o*-benzoylbenzoate de méthyle, préparé par éthérification directe, correspond

---

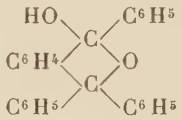
(1) Haller et Guyot, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXV, 1901, p. 49.
(2) H. Meyer, *Mon. für Chemie*, t. XXV, 1904, p. 475 et 1177.
(3) Guyot et Catel, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXV, 1906, p. 553. — Catel, *Thèse de Doctorat*, Université de Nancy, 1905.

à la forme oxylactonique de cet acide, et que le phtalate neutre de méthyle, préparé par la même voie, correspond également à la forme lactonique décrite par Graebe [1] : l'action du bromure de phénylmagnésium sur la forme cétonique de l'*o*-benzoylbenzoate de méthyle devant théoriquement conduire au composé (α_1)



Remarquons d'ailleurs que le composé (β_1) est, par raison de symétrie, identique au composé suivant (δ_1) :

(δ_1)



et que ce dernier peut être considéré comme la forme oxydique tautomère du composé (α_1). Si donc l'on n'admet pas l'hypothèse faite par MM. Guyot et Catel sur la constitution du benzoylbenzoate de méthyle et sur celle du phtalate neutre de méthyle obtenus par éthérification directe, on peut la remplacer par la suivante :

---

[1] Graebe, *Ber.*, t. XVI, 1883, p. 861.

Les phénomènes de tautomérie démontrés, en ce qui concerne les acides benzoylbenzoïques, se poursuivent dans les dérivés obtenus par l'action du bromure de phénylmagnésium sur leurs éthers méthyliques (1).

Il nous a paru intéressant, afin de généraliser et de préciser davantage la constitution de ces dérivés, d'entreprendre des recherches analogues en partant des acides *p*-dialcoylamino-*o*-benzoylbenzoïques préparés et décrits par MM. Haller et Guyot (2). L'introduction de la fonction dialcoylaminée permettant, par la dissymétrie qu'elle apporte dans la molécule, de différencier certains composés qui, dans le cas de l'acide *o*-benzoylbenzoïque, sont identiques. Ainsi la théorie fait prévoir, dans l'action du bromure de phénylmagnésium sur les deux formes d'éthers méthyliques de ces acides dialcoylaminés, la formation des

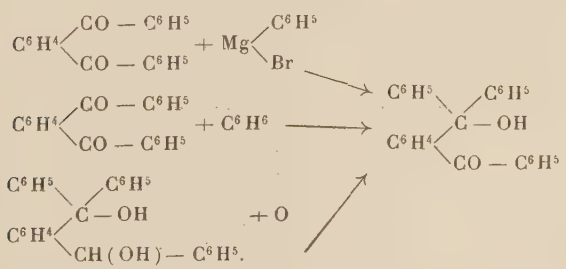
---

(1) Des recherches récentes de MM. Guyot et Valette (Valette, *Thèse de Doctorat*, Université de Nancy, 1910) viennent à l'appui de cette hypothèse. Ceux-ci ont, en effet, obtenu ce même dérivé α_1 par les trois procédés suivants, qui montrent bien l'existence de la forme cétonique tautomère :

1° En faisant réagir le bromure de phénylmagnésium sur l'*o*-dibenzoylbenzène;

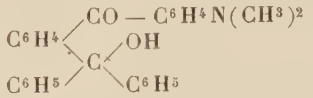
2° En condensant l'*o*-dibenzoylbenzène avec le benzène en présence d'acide sulfurique;

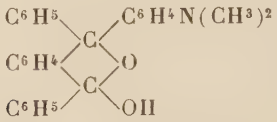
3° En oxydant l'*o*-benzhydriltriphénylcarbinol.

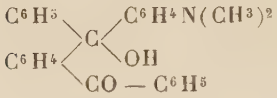


(2) Haller et Guyot, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXV, 1901, p. 165.

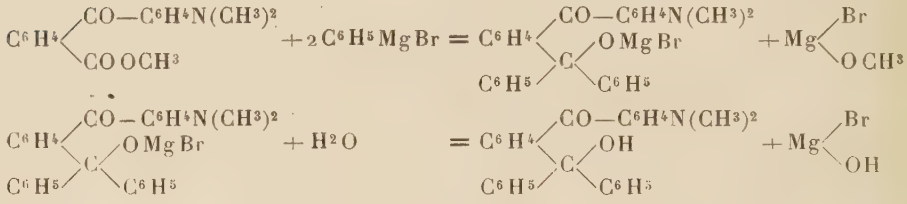
trois composés suivants, (α), (β), (γ) [1] :

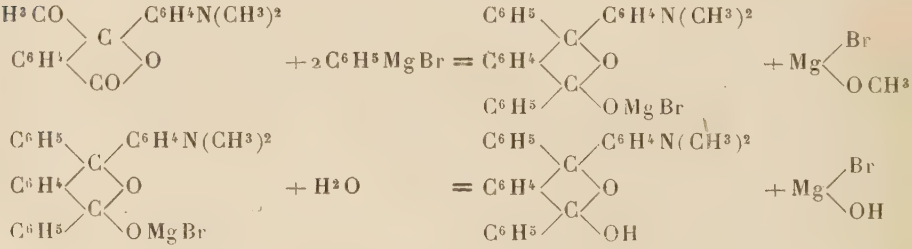
(α) 

(β) 

(γ) 

ainsi qu'il résulte des réactions classiques indiquées ci-dessous [2] :

(α) 

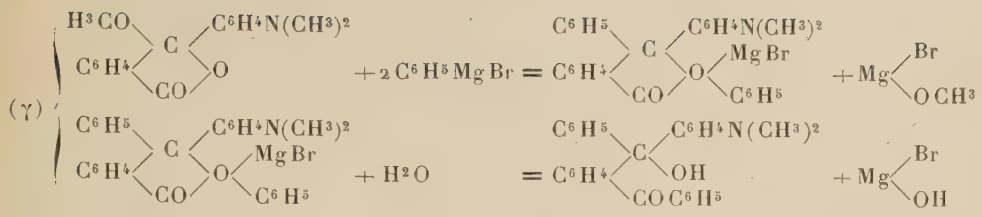
(β) 

---

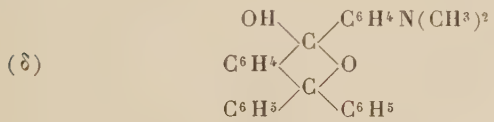
[1] La formule (γ) suppose la fixation d'une molécule de bromure de phénylmagnésium sur l'oxygène furfuranique qui deviendrait tétravalent. Cette manière de voir est justifiée si l'on admet, avec Baeyer et Villiger, que les combinaisons organomagnésiennes sont des dérivés de l'oxonium (Baeyer et Villiger, *Ber.*, t. XXXV, 1902, p. 1202).

Elle est d'ailleurs conforme à l'interprétation donnée par Grignard dans la réaction de l'oxyde d'éthylène sur le bromure d'éthylmagnésium (Grignard, *Bull. Soc. chim.*, t. XXIX, 1903, p 944).

[2] Pérard, *Comptes rendus*, t. CXLIII, 1906, p. 236.



On voit que dans ce cas, contrairement à ce qui se produit pour les dérivés de l'acide benzoylbenzoïque, (β) est différent de (δ) qui pourrait être considéré comme la forme oxydique tautomère de (α)



L'étude que nous avons faite nous a montré que les acides *p*-dialcoylamino-*o*-benzoylbenzoïques présentaient, eux aussi, les deux formes tautomères oxylactonique et cétonique, et nous avons préparé les éthers méthyliques correspondant à ces deux formes.

L'action du bromure de phénylmagnésium sur le *p*-diméthylamino-*o*-benzoylbenzoate de méthyle, obtenu par éthérification directe [1] nous a donné, comme le faisait prévoir la théorie, un carbinol $C^{28}H^{25}O^2N$, auquel on pouvait attribuer, ainsi qu'il vient d'être exposé ci-dessus, l'une des trois formules (α), (β), (γ).

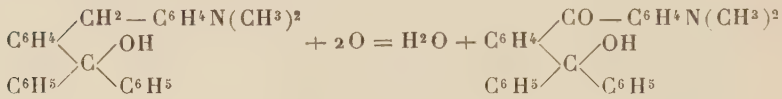
Une première étude, nous ayant montré que ce composé présente des propriétés semblables à celles de son homologue étudié par MM. Guyot et Catel, nous avons été conduit, tout d'abord, à lui attribuer la constitution représentée par la formule (α).

---

[1] En faisant passer un courant de gaz chlorhydrique sec dans de l'alcool méthylique absolu contenant l'acide en suspension.

Nous avons dû, par la suite, abandonner cette manière de voir : les résultats nouveaux, obtenus dans nos recherches, ne cadrant en aucune manière avec la constitution que nous avions admise.

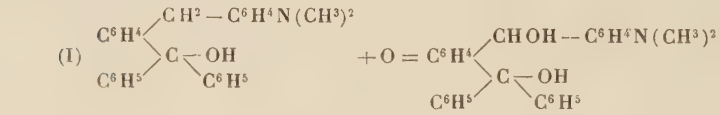
Ainsi, nous avons pu préparer ce composé par l'oxydation du dérivé homologue benzylé dont la constitution peut, comme nous le verrons au cours de ce travail, être établie d'une façon certaine (¹).



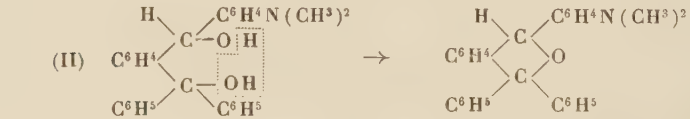
Ajoutons que ce carbinol se condense avec l'hydroxylamine et donne avec les acides minéraux des sels forte-

---

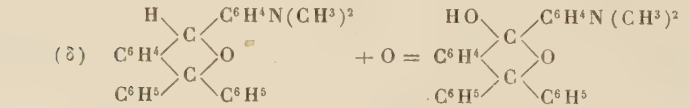
(¹) Il est vrai que l'on pourrait supposer qu'il s'est formé tout d'abord le composé



qui, par perte d'eau, se transformerait en



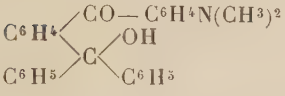
qui, oxydé à son tour, donnerait

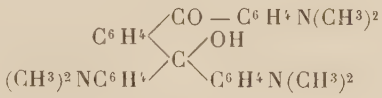


Hypothèse tout à fait admissible, car nous verrons, dans le courant de ce travail, que le passage du composé (I) au composé (II) se fait avec la plus grande facilité sous l'influence des déshydratants peu énergiques et que l'oxydation du composé (II) donne bien le carbinol $C^{28}H^{25}O^{2}N$.

Mais, en admettant même cette interprétation, on est alors conduit à la formule benzodihydrofurfuranique (δ) et non à la formule (β).

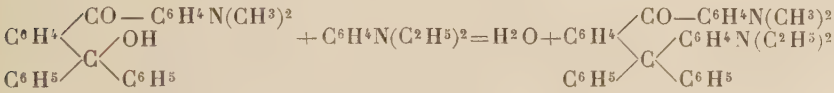
ment colorés en rouge, ce qui indique l'existence d'un noyau chromogène que seule la formule (α) met bien en évidence. Ce composé se rattache alors aux dérivés du triphénylméthane et devient le premier terme de la série dont ferait partie, aux termes de travaux récents [1], le vert phtalique (V) découvert par O. Fischer et dont MM. Haller et Guyot [2] ont donné un procédé pratique de préparation.

(α) 

(V) 

Toutefois l'existence d'une forme unique, de constitution cétonique, ne permet pas d'expliquer certains faits que nous allons maintenant exposer.

Ainsi, on devrait obtenir, par condensation avec la diéthylaniline, un dérivé du tétraphénylméthane d'après l'équation suivante [3] :



Il est facile de vérifier qu'il n'en est pas ainsi, en employant une méthode très simple. Celle-ci, basée sur la dissymétrie de la formule par rapport aux radicaux CH^3 et C^2H^5, consiste à condenser le dérivé diméthylaminé avec la diéthylaniline et, d'autre part, le dérivé diéthylaminé avec la diméthylaniline. Les deux composés ainsi préparés doivent être différents dans l'hypothèse admise.

---

(1) Guyot et Pignet, *Comptes rendus*, t. CXLVI, 1908, p. 984.

(2) Haller et Guyot, *Revue générale des matières colorantes*, t. II, 1898, p. 1. — Guyot, *Les dérivés γ arylés de l'anthracène* (*Revue générale des Sciences*, 1905, p. 892). — Haller et Guyot, *Annales de Physique et Chimie*, 8e série, t. XIX, 1910, p. 297 et suivantes. — Pignet, *Thèse de Doctorat* de l'Université de Nancy.

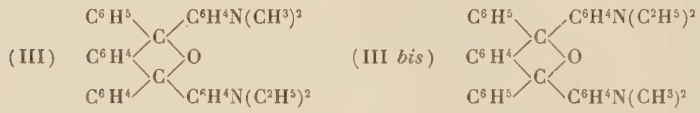
(3) Ulmann et Münzhuber, II, *Ch. G.*, t. XXXVI, p. 404-410. — Haller et Guyot, *Bull. Soc. chim.*, t. XXVI, p. 979.

Or l'expérience montre qu'il n'en est rien : nous avons obtenu, dans les deux cas, un même corps fondant à 170°, et susceptible de cristalliser avec une molécule de benzène en donnant de petits prismes fondant à 90°. Il faut donc que ce produit de condensation présente une formule de constitution symétrique par rapport aux radicaux CH^3 et C^2H^5, ce qui impliquerait dans le cas de la formule (α) une transposition moléculaire [1].

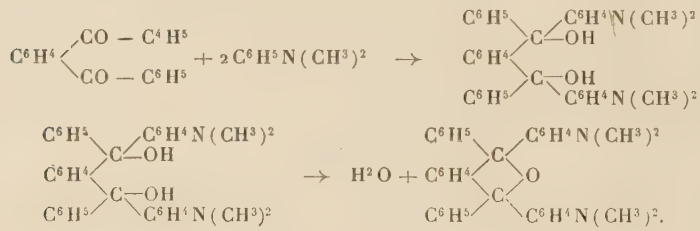
Mais on peut, sans faire entrer en jeu de transposition moléculaire, donner une explication de ce résultat en

---

[1] La formule (β) attribuée au carbinol $C^{28}H^{25}O^2N$ permettrait d'expliquer également l'identité de ces deux composés qui seraient alors les suivants :

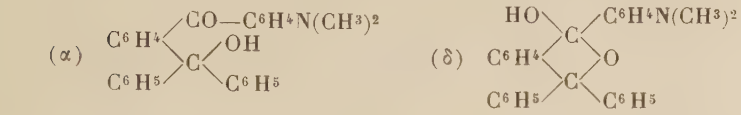


Mais cette hypothèse est en complet désaccord avec la préparation de ces mêmes composés par action de bromure de phénylmagnésium sur la tétraméthyldiaminodiphénylanthrone que nous exposerons plus loin. D'ailleurs MM Haller et Guyot (*Comptes rendus*, t. CXLIV, 1907, p. 946) ont préparé les dérivés tétraméthyldiaminés répondant aux formules (III) et (III *bis*) par condensation de l'orthodibenzoylbenzène avec les dialcoylanilines en présence de Al^2Cl^6

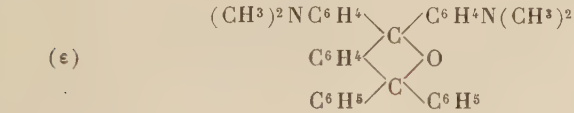


En particulier avec la diméthylaniline ces savants ont obtenu deux corps fondant l'un à 191°, l'autre à 230° et répondant à la formule $C^{36}H^{34}ON^2$ (ce sont les deux stéréoisomères que font prévoir la théorie). Nous voyons qu'ils diffèrent du dérivé (F. 160°-160°) que nous avons obtenu (*cf.* p. 44).

admettant que la tautomérie des acides *p*-dialcoylamino-*o*-benzoylbenzoïques se poursuit dans les carbinols, obtenus par l'action du bromure de phénylmagnésium sur leurs éthers méthyliques. Ces dérivés présenteraient alors les deux formes cétonique (α) et oxydique (δ)

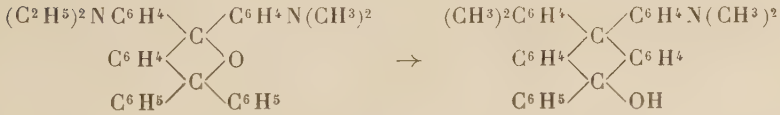


Les produits de condensation avec les dialcoylanilines correspondraient, dans cette hypothèse, à la forme (δ) et seraient représentés par la formule suivante (ε) :



Nous avons pu vérifier par une expérience directe, cette dernière conclusion.

En effet, ces dérivés tétraalcoyldiaminés sont susceptibles, comme leurs homologues étudiés par MM. Guyot et Catel [1], de se transposer, sous l'influence de l'acide sulfurique, en dérivés anthracéniques



On pouvait donc songer, pour vérifier leur constitution, à préparer ces derniers par l'action du bromure de phénylmagnésium sur les tétraalcoyldiaminodiphénylanthrones; en particulier, sur la tétraméthyldiaminodiphé-

---

[1] *Loc. cit.*

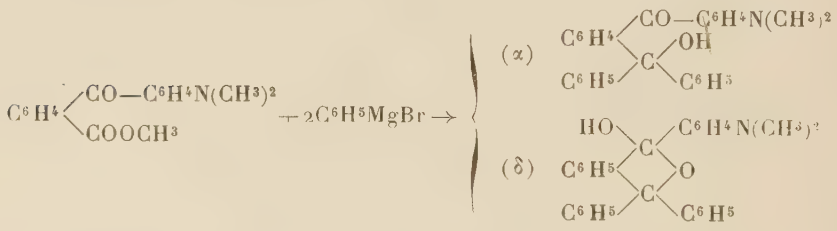
nylanthrone, dont MM. Haller et Guyot, puis Padova, ont donné des procédés de préparation [1].

Nous avons mis en œuvre cette réaction; conformément à nos prévisions, nous avons obtenu un composé identique à celui que nous avions préparé par condensation anthracénique du dérivé tétraméthyldiaminé (ε).

La constitution de ces corps semble donc établie d'une manière tout à fait rigoureuse. On peut considérer qu'il en est de même de la tautomérie du carbinol dont ils dérivent; à moins d'admettre toutefois qu'il se produit dans l'action de la diméthylaniline en milieu acétique sur ce composé une transposition moléculaire.

Nous avons étudié, ensuite, l'action du bromure de phénylmagnésium sur la seconde forme du *p*-diméthylamino-*o*-benzoylbenzoate de méthyle [2], et nous avons obtenu, d'ailleurs avec de très mauvais rendements, un composé identique à celui que nous avions préparé à partir de la première forme de cet éther.

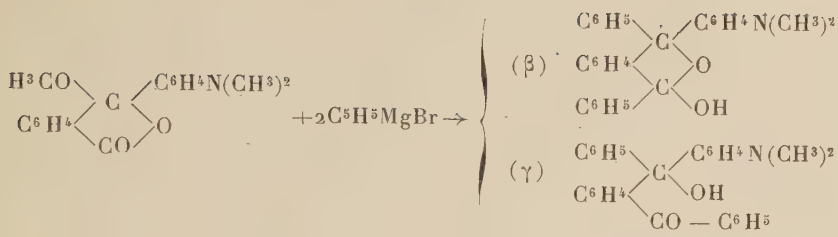
Ce résultat est tout à fait contraire à ce que pouvait faire prévoir la théorie, même en admettant la possibilité de la tautomérie du produit obtenu dans cette réaction.



---

(1) Haller et Guyot, *Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 535; *Bull. Soc. chim.*, t. XXIX, p. 459. — Padova, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, p. 75, Paris 1910, et *Ann. Chim. et Phys.*, 1910.

(2) Obtenu par un procédé que nous exposerons plus loin (*cf.* p. 61).



On peut toutefois expliquer cette contradiction en admettant soit une modification de forme du *p*-diméthylamino-*o*-benzoylbenzoate de méthyle au sein du réactif employé (¹), soit en se basant, par analogie, sur un fait d'expérience constaté par MM. Guyot et Catel (²).

Ceux-ci ont trouvé, en effet, qu'il se forme toujours du dibenzoylbenzène en même temps que du diphénylphtalide dans l'action du bromure de phénylmagnésium sur les éthers méthyliques de l'acide benzoylbenzoïque, lorsque l'organomagnésium est en quantité insuffisante.

Dans le cas contraire, si celui-ci est en excès, on peut concevoir qu'il se forme également, tout d'abord d'une façon transitoire, du dibenzoylbenzène et du diphénylphtalide, sur lesquels réagit ultérieurement l'excès de bromure de phénylmagnésium.

Or nous savons que le bromure de phénylmagnésium agit sur le dibenzoylbenzène pour donner le carbinol (α — δ). Il est donc tout naturel de trouver celui-ci au nombre des composés formés dans cette réaction. Le résultat que nous avons constaté montrerait seulement l'analogie étroite qui existe, à cet égard, entre l'acide *o*-benzoylbenzoïque et les acides *p*-dialcoylamino-*o*-benzoylbenzoïques.

(¹) On sait que les deux chlorures de l'acide benzoylbenzoïque donnent, avec le benzène en présence de Al^2Cl^6, uniquement le diphénylpthalide sans que l'on ait jamais pu déceler la présence du dibenzoylbenzène.

(²) Guyot et Catel, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXXV, 1906, p. 884. — Guyot, Communication particulière inédite.

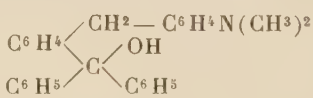
L'exposé ci-dessus fait également ressortir tout l'intérêt que pouvait présenter l'étude de l'action du bromure de phénylmagnésium sur les dialcoylaminodiphénylphtalides.

Nous avons donc entrepris, avec ces composés, une nouvelle série de recherches. Mais, malgré tous nos efforts, celles-ci n'ont pas été couronnées de succès. En variant chaque fois les conditions de l'expérience, nous avons toujours retrouvé la majeure partie de la matière première inattaquée et, à côté, des goudrons noirâtres d'où nous n'avons pu extraire qu'à grand peine une quantité si infime de produits cristallisés qu'il nous a été impossible d'en faire l'étude.

Dans un autre ordre d'idées, nous avons étudié l'action du bromure de phénylmagnésium sur l'éther méthylique de l'acide *p*-diméthylamino-*o*-benzylbenzoïque, qui, par sa préparation même, présente une constitution certaine, et cela en vue de revenir par oxydation aux dérivés benzoylés correspondants. Nous avons montré plus haut que sur ce point le résultat de nos recherches avaient été conforme à nos prévisions.

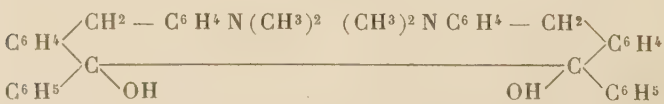
L'action du bromure de phénylmagnésium sur le *p*-diméthylaminobenzylbenzoate de méthyle nous a bien donné, comme le faisait prévoir la théorie, le carbinol :

(A)



Mais à côté, et pour une proportion presque égale, l'*o*-(*p*-diméthylamino) benzyl-benzopinacone

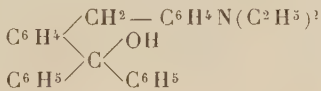
(B)



(1) Guyot et Valette, *loc. cit.*

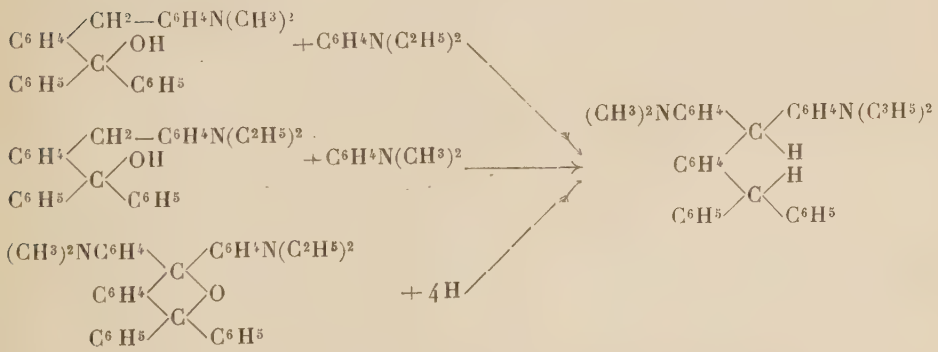
Au contraire, dans la série diéthylaminée, nous n'avons pas observé la formation de la pinacone homologue, mais seulement celle du carbinol

(A′)



Les composés A et A′ se condensent, par départ d'une molécule d'eau, avec les dialcoylanilines; mais il se produit dans cette réaction une transposition moléculaire, dont nous avons pu prouver l'existence par la méthode des substitutions dissymétriques déjà exposée par nous [1].

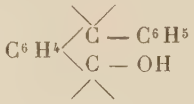
En condensant le carbinol (A) avec la diéthylaniline et le carbinol (A′) avec la diméthylaniline nous avons obtenu, dans les deux cas, un composé identique (F.150°). Ce même dérivé peut d'ailleurs s'obtenir par réduction, au moyen de la poudre de zinc et de l'acide acétique, du *p*-diméthylamino-*p*-diéthylamino-diphényl-αα-diphényl-α′α′-benzo-ββ′-dihydro-αα′-furfurane, ce qui apporte une preuve nouvelle à l'existence de cette transposition moléculaire.



(1) *Cf.* p. 9.

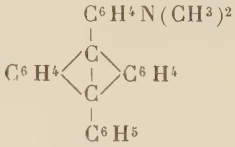
Enfin nous avons été également conduit à étudier l'action du bromure de phénylmagnésium sur la diméthylamino-3-anthraquinone, pour préciser la constitution de certains dérivés anthracéniques obtenus par nous au cours de nos recherches.

En effet les corps qui renferment le complexe

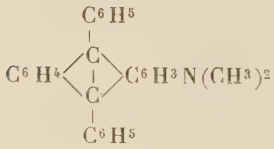


sont susceptibles de se transposer en dérivés anthracéniques au contact de l'acide sulfurique, ainsi que l'ont montré MM. Haller et Guyot et leurs élèves. Nous n'avons pu obtenir cette condensation avec le carbinol lui-même; mais son produit de réduction, l'*o*-(*p*-diméthylamino) oxybenzyl-triphénylcarbinol s'est condensé sons l'action de l'acide sulfurique en un diméthylaminodiphénylanthracène. Étant donné son mode de formation, ce composé pouvait répondre à l'une des formules (I) ou (II)

(I)



(II)



tandis que le dérivé anthracénique préparé à partir de la diméthylamino-3-anthraquinone répond nécessairement à la formule (II).

Les composés obtenus par ces deux voies étant différents, nous avons pu établir ainsi qu'il faut attribuer la

formule (I) au produit de condensation anthracénique de l'*o*-(*p*-diméthylamino)oxybenzyl-triphénylcarbinol.

Nous avons divisé l'exposé de nos recherches en quatre Parties.

Dans la première, nous étudions l'action du bromure de phénylmagnésium sur les deux formes d'éthers méthyliques des acides *p*-diméthylamino-*o*-benzoylbenzoïque et *p*-diéthylamino-*o*-benzoylbenzoïque.

La deuxième Partie est consacrée à l'étude de l'action du bromure de phénylmagnésium sur la tétraméthyldiaminodiphénylanthrone.

Dans la troisième Partie, nous exposons les résultats que nous avons obtenus en faisant réagir ce même dérivé organomagnésien sur les *p*-diméthylamino et *p*-diéthylamino-*o*-benzylbenzoates de méthyle.

Enfin, dans la quatrième Partie, nous montrons comment réagit la diméthylamino-3-anthraquinone lorsqu'on la traite par des proportions variables de bromure de phénylmagnésium.

Ce travail a été exécuté entièrement au Laboratoire de Chimie organique de la Sorbonne, sous la direction de M. le professeur Haller.

Qu'il nous soit permis, en terminant, d'adresser à notre vénéré Maître, l'expression de notre profonde gratitude pour les bienveillants conseils qu'il n'a cessé de nous donner au cours de nos recherches.

Nous tenons à remercier, également, M. Guyot, professeur à la Faculté des Sciences de Nancy, pour tout l'intérêt qu'il a bien voulu porter à nos travaux.

TABLEAU RÉSUMAN

Troisième partie.

Matière première.....

Action de C^6H^5MgBr.. .

Action des oxydants.....

Action de $C^6H^5N(CH^3)^2$ (1).

Action des réducteurs....

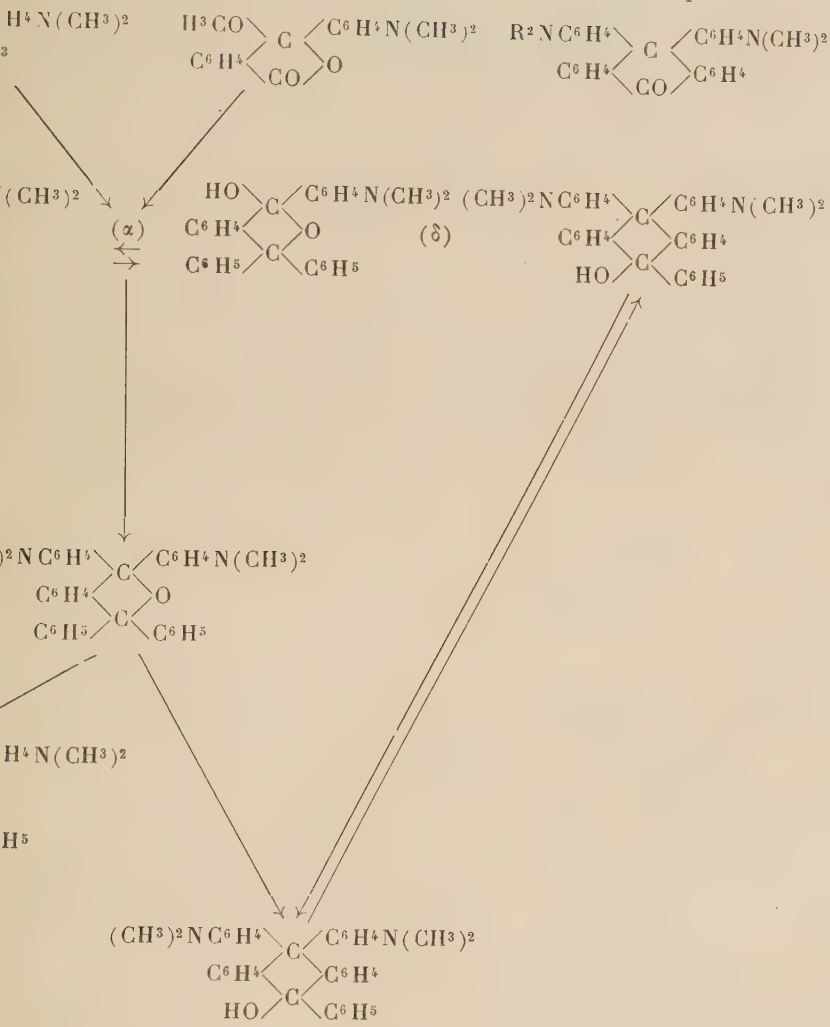
Action de SO^4H^2.....

(1) En condensant le carbinol A diméthylaminé avec la diéthylaniline, on obtient
En condensant le carbinol ($\alpha - \delta$) diméthylaminé avec la diéthylaniline, on obtie

IPALES RÉACTIONS.

Première partie.

Deuxième partie.

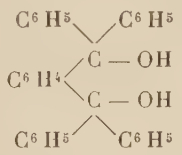


qu'en condensant le carbinol A′ diéthylaminé avec la diméthylaniline.
qu'en condensant le carbinol (α — δ) diéthylaminé avec la diméthylaniline,

PREMIÈRE PARTIE.

ACTION DU BROMURE DE PHÉNYLMAGNÉSIUM SUR LES ÉTHERS MÉTHYLIQUES DES ACIDES *p*-DIALCOYLAMINO-*o*-BENZOYLBENZOÏQUES,

MM. Haller et Guyot [1], puis MM. Guyot et Catel [2], en étudiant l'action du bromure de phénylmagnésium sur l'éther méthylique de l'acide *o*-benzoylbenzoïque obtenu par éthérification directe, ont montré que, quel que soit l'excès de bromure de phénylmagnésium employé, on n'obtenait jamais la fixation de plus de deux groupes phényles et qu'en particulier, il ne se produit jamais le composé suivant que pouvait faire prévoir la théorie :



Nos expériences sur les éthers méthyliques des acides *p*-dialcoylamino-*o*-benzoylbenzoïques nous ont conduit aux mêmes résultats.

Nous avons toujours obtenu, même en faisant agir un grand excès d'organomagnésien, un composé monohydroxylé.

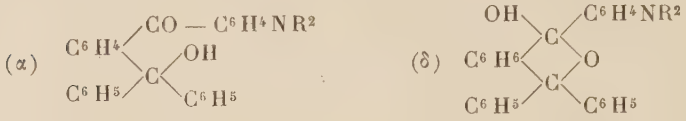
Nous avons déjà exposé, dans l'Introduction de ce travail [3], les raisons qui nous ont conduit à admettre

(1) Haller et Guyot, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXXI, 1904, p. 981.

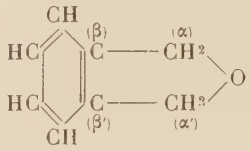
(2) Guyot et Catel, *Comptes rendus*, t. CXL, 1905, p. 254 ; *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXXV, 1906, p. 551.

(3) *Cf.* p. 9.

que le carbinol, ainsi préparé, peut présenter deux formes tautomères cétonique et oxydique (α) et (δ) :



Pour simplifier notre exposé nous emploierons toujours, dans la nomenclature des divers composés obtenus par nous, au cours de ces recherches, la désignation correspondant à la seconde forme, et nous ferons usage, à cet effet, de la convention adoptée par MM. Guyot et Catel, rattachant ces composés au benzo-ββ′-dihydro-αα′-furfurane :



Nous subdiviserons cette première Partie en trois Chapitres :

Dans le Chapitre I, nous étudierons l'action du bromure de phénylmagnésium sur le *p*-diméthylamino-*o*-benzoylbenzoate de méthyle obtenu par éthérification directe, et fondant à 118°.

Le Chapitre II sera consacré à l'étude de l'action de cet organomagnésien sur la deuxième forme de l'éther méthylique de l'acide *p*-diméthylamino-*o*-benzoylbenzoïque.

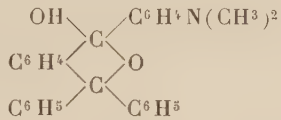
Enfin dans le Chapitre III, nous exposerons les résultats obtenus en faisant agir ce même composé sur le *p*-diéthylamino-*o*-benzoylbenzoate de méthyle préparé par éthérification directe.

CHAPITRE I.

Action du bromure de phénylmagnésium sur le *p*-diméthylamino-*o*-benzoylbenzoate de méthyle obtenu par éthérification directe et fondant à 118°

p-Diméthylaminophényl-α-oxy-α-diphényl-α′α′-benzo-ββ′-dihydro-αα′-furfurane ou (*p*-diméthylamino)benzoyl-triphénylcarbinol.

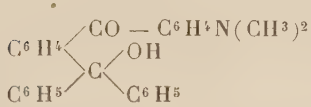
(δ)



(F. 194° nc.)

ou

(α)



Préparation. — Dans un ballon de 3l, muni d'un réfrigérant ascendant, contenant 182g (une molécule) de bromure de phénylmagnésium en solution dans 1500cm³ d'éther anhydre (1), on introduit, par petites portions, 94g ($\frac{1}{3}$ de molécule) de *p*-diméthylamino-*o*-benzoylbenzoate de méthyle (F. 118°) très finement pulvérisé. Il se produit, à chaque addition, une réaction très vive ; on attend qu'elle soit calmée avant de faire une nouvelle introduction. On termine en chauffant pendant 2 heures, au bain-marie. On laisse ensuite refroidir ; il se dépose, au fond du ballon, un produit solide brun. On décante l'éther qui surnage ce produit et l'on traite séparément la masse solide et la solution éthérée, par de l'eau glacée.

(1) Grignard, *Comptes rendus*, t. CXXXII, 1901, p. 1182.

1° *Produit solide.* — L'attaque est assez longue à se produire; il est nécessaire de remuer la masse, qui est très compacte, avec un agitateur, pour que l'eau puisse la pénétrer. Dès que la réaction est commencée, elle devient rapidement très vive et, en peu de temps, la décomposition est complète. On obtient ainsi un produit solide jaune, très facile à séparer de l'eau par essorage. On lave ce produit à l'éther, sur l'essoreuse même, de manière à enlever quelques impuretés, principalement une certaine quantité de diphényle qui se forme toujours dans cette réaction (solution A). On traite ensuite le produit jaune par l'alcool éthylique bouillant qui enlève la matière première n'ayant pas réagi (solution B). Enfin, on dissout le résidu de cette extraction à l'alcool, dans le benzène bouillant, on filtre de manière à séparer la magnésie et l'on ajoute à la solution de la ligroïne jusqu'à trouble persistant. Par évaporation, il se dépose des cristaux microscopiques, très légèrement colorés en jaune, qu'on purifie par une nouvelle cristallisation dans un mélange de benzène et d'alcool. Le composé ainsi obtenu fond à 194°. On recueille environ 75g de produit pur, mais on peut en extraire encore une faible quantité en soumettant les eaux mères à un traitement analogue.

Solution alcoolique B. — L'alcool de lavage évaporé donne une résine qu'on traite par l'éther, le résidu est constitué en presque totalité par du *p*-diméthylamino-*o*-benzoylbenzoate de méthyle.

Solution éthérée A. — L'éther de lavage évaporé donne un goudron noirâtre qu'on soumet à un entraînement par la vapeur d'eau pour enlever le diphényle qu'il contient en grande quantité ; le résidu de cette opération est une résine de laquelle nous avons pu extraire, en proportion notable, du diméthylamino-*o*-benzoylbenzoate de méthyle.

2° *Solution éthérée primitive.* — La solution éthérée

est décomposée par l'eau, on ajoute une petite quantité d'acide chlorhydrique pour dissoudre la magnésie, on sépare l'eau avec l'ampoule à décantation, on sèche sur du carbonate de sodium, on distille la majeure partie de l'éther et l'on place la solution éthérée dans un cristallisoir. Par évaporation, il se dépose presque uniquement du diphényle.

En pratique, on peut donc s'en tenir au traitement seul du produit solide, la quantité totale de carbinol pur ainsi recueilli atteint environ 60 pour 100 du rendement théorique.

Propriétés. — Le produit fondant à 194°, obtenu comme il a été indiqué ci-dessus, est légèrement coloré en jaune et rougit fortement sous l'influence des vapeurs acides. Il est soluble dans l'acide acétique, le benzène et le toluène chaud, très soluble dans la pyridine, peu soluble dans l'alcool éthylique et l'éther, insoluble dans la ligroïne. Il forme avec les acides minéraux des sels rouges vifs et avec le chlorure de platine un chloroplatinate également de couleur rouge.

Chauffé avec de l'alcool éthylique ou méthylique additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, il donne une solution fortement colorée en rouge; si on la neutralise par quelques gouttes d'ammoniaque, elle change de teinte, devient jaune pâle, et il se précipite, par refroidissement, un composé cristallisé qui fond au-dessous de 194°. Il y a eu, comme nous le verrons plus loin, éthérification.

Traité par l'amalgame de sodium et l'alcool éthylique, le produit est réduit en donnant l'*o*-(*p*-diméthylamino)-oxybenzyltriphénylcarbinol. Il se condense très facilement, par perte d'une molécule d'eau, avec les dialcoylanilines. Il réagit avec l'hydroxylamine pour donner un composé ayant les propriétés des oximes.

Enfin, d'après les analyses, on peut attribuer à ce produit la formule brute $C^{28}H^{25}O^{2}N$.

Analyses. — I. $0^{g},1490$ de substance ont donné $0^{g},4480$ de CO^{2} et $0^{g},0820$ de $H^{2}O$.

II. $0^{g},1750$ de substance ont donné $0^{g},5280$ de CO^{2} et $0^{g},0975$ de $H^{2}O$.

III. $0^{g},4150$ de substance ont donné $12^{cm^{3}}$ d'azote humide à 25° sous 766^{mm} de mercure ; soit :

	Trouvé.			Calculé pour
	I.	II.	III.	$C^{28}H^{25}O^{2}N$.
C pour 100.....	82,00	82,28	»	82,55
H pour 100.....	6,18	6,25	»	6,14
N.....	»	»	3,25	3,44

Action de l'acide sulfurique.

Le carbinol, dont nous venons d'indiquer ci-dessus la préparation, traité par l'acide sulfurique étendu, rougit fortement et donne un produit soluble dans l'acétone, d'où il cristallise, par évaporation lente, en très fines aiguilles rouge éclatant, fondant à 140°-150° en se décomposant, et répondant à la formule

$$(C^{28}H^{24}O^{2}N)SO^{3}H.$$

L'ammoniaque et les solutions alcalines transforment immédiatement ce composé rouge, en un corps blanc jaunâtre, identique au produit primitif.

Si, au lieu de l'acide étendu, on fait agir de l'acide sulfurique concentré, on obtient toujours le même résultat et non la transformation, par départ d'eau, du carbinol en dérivé anthracénique.

Ainsi, nous avons chauffé à l'ébullition, pendant 3 heures, 5^{g} de ce corps en solution dans le xylène avec 5^{g} d'acide sulfurique concentré (66° B.) ; au bout de ce temps la solution, neutralisée par l'ammoniaque, nous a donné le produit primitif inaltéré. Une autre expérience a été faite

sans l'intermédiaire d'aucun solvant organique, on a également retrouvé le produit primitif sans altération.

Analyses. — Dosage d'acide sulfurique.

1° *Par le procédé Carius :* $1^g,683$ du composé ont donné $0^g,8091$ de sulfate de baryum ; soit $SO^4H^2 = 20,22$.

2° *Par titrage acidimétrique :* $0^g,5175$ de substance sont placés dans un ballon avec 50^{cm^3} d'une solution $\frac{1}{10}$ normale de soude alcoolique. On fait bouillir 30 minutes ; le produit solide rouge passe au jaune pâle. On pourrait titrer l'excès d'alcali avec une solution $\frac{1}{10}$ normale d'acide, mais la coloration du produit lui-même masquerait la fin de la réaction. Il est préférable de rendre la liqueur acide par l'addition d'une quantité mesurée d'acide $\frac{1}{10}$ normal, puis de titrer l'excès d'acide avec la phénolphtaléine comme indicateur.

On ajoute donc de l'acide sulfurique $\frac{1}{10}$ normal jusqu'à ce que le produit commence à changer de teinte pour devenir orangé (il faut $30^{cm^3},7$ d'acide), puis quelques gouttes d'une solution alcoolique de phénolphtaléine et l'on titre l'excès d'acide avec une solution $\frac{1}{10}$ normale de soude (versé ainsi $2^{cm^3},3$ de soude).

Il a donc été employé au total $52^{cm^3},3$ de soude et $30^{cm^3},7$ d'acide, soit

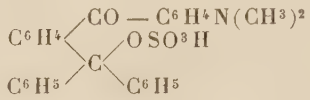
$$SO^4H^2 = (52,3 - 30,7) \times 0,0049 = 21,6 \times 0,0049 = 0,1058;$$

les résultats donnés par l'analyse sont donc les suivants :

	Trouvé.		Calculé pour	
	I.	II.	$(C^{28}H^{25}O^2N)SO^4H^2$.	$(C^{28}H^{25}O^2N)SO^4H^2 - H^2O$.
SO^4H^2 p. 100.	20,22	20,45	19,40	20,12

Le composé qu'on obtient ainsi répond, par conséquent, à la formule brute $(C^{28}H^{25}O^2N)SO^4H^2 - H^2O$. Il y a donc eu départ d'une molécule d'eau, c'est-à-dire

formation d'un éther-sel, et non d'un sel de la base aminée. C'est d'ailleurs une propriété bien connue des colorants dérivés du triphénylméthane. Nous pouvons donc par analogie avec ceux-ci donner à ce composé la formule



Action de l'acide chlorhydrique.

L'acide chlorhydrique a une action tout à fait analogue. Si l'on traite le carbinol par de l'acide chlorhydrique ordinaire, on obtient un produit solide rouge qui, essoré et dissous dans l'acétone, donne, par évaporation, de fines aiguilles de couleur rouge intense fondant vers 140°-150° en se décomposant.

Analyses. — Dosage d'acide chlorhydrique :

1° *Procédé Carius*, $1^g,1685$ de substance ont donné $0^g,4305$ de chlorure d'argent, soit $0^g,1065$ de chlore.

2° *Dosage acidimétrique.* — On procède comme il a été indiqué ci-dessus pour l'acide sulfurique : $0^g,2489$ du composé ont été traités par 25^{cm^3} d'une solution alcoolique de soude $\frac{1}{10}$ normale. Au bout de 30 minutes de chauffe, on ajoute $19^{cm^3},9$ d'acide sulfurique $\frac{1}{10}$ normal pour amener le changement de teinte, puis quelques gouttes de phénolphtaléine et enfin $0^{cm^3},9$ de soude $\frac{1}{10}$ normale, pour amener le virage au violet, on a donc

$$HCl = (25,9 - 19,9) \times 0^g,00365 = 6 \times 0^g,00365 = 0^g,0219$$

soit en résumé :

	Trouvé.		Calculé pour	
	I.	II.	$(C^{28}H^{25}O^2N)HCl$.	$(C^{28}H^{25}O^2N)HCl - H^2O$.
HCl p. 100..	8,86	8,79	8,23	8,58

Chloroplatinate.

1^g du corps est dissous à froid dans l'alcool chlorhydrique, on ajoute 10^{cm^3} d'une solution alcoolique à 4 pour 100 de chlorure de platine, on fait bouillir quelques instants, on laisse refroidir; par addition d'éther il se précipite un corps cristallisé en aiguilles microscopiques d'un rouge éclatant fondant vers 190°-200° en se décomposant.

Analyse. — $0^g,936$ de produit ont donné $0^g,1475$ de platine; soit :

		Calculé pour $(C^{28}H^{25}O^2N)^2PtCl^6H^2$.
Pt pour 100.....	15,76	15,93

Action de l'hydroxylamine.

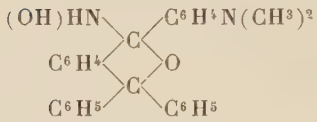
Dans un ballon de 500^{cm^3}, on place 2^g du carbinol et 100^{cm^3} d'alcool éthylique ou méthylique additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. On chauffe pour effectuer la dissolution, puis on ajoute une solution obtenue en traitant $1^g,5$ de chlorhydrate d'hydroxylamine en solution alcoolique par 2^g d'acétate de potassium. On filtre pour éliminer le chlorure de potassium et l'on maintient à l'ébullition au bain-marie. Au bout de quelques instants, il y a formation, au sein du liquide, de petits cristaux dont le nombre augmente rapidement. Après refroidissement, on essore et on lave à l'eau à plusieurs reprises. On obtient ainsi des paillettes blanches qui fondent vers 179° en se décomposant.

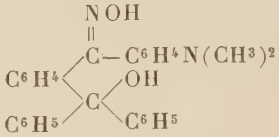
Ce composé, traité par l'acide chlorhydrique étendu, à l'ébullition, donne un produit rouge qui, après neutralisation par l'ammoniaque, est en tout semblable au carbinol F. 194°.

Par ailleurs, l'analyse indique bien que sa composition centésimale répond à la formule $C^{28}H^{26}O^2N^2$. On ne

peut néanmoins affirmer que ce corps soit l'oxime du carbinol, car Baeyer et Villiger ont montré que le triphénylcarbinol peut se combiner avec l'hydroxylamine pour donner un dérivé de formule R.NH(OH) [1].

Le composé que nous avons obtenu peut donc être représenté par l'une des deux formules suivantes, se rapportant soit à la forme benzodihydrofurfuranique, soit à la forme cétonique du carbinol :





Il semblerait qu'on peut lever cette ambiguïté en faisant réagir l'hydroxylamine, non plus sur le carbinol lui-même, mais sur ses éthers et, en fait, c'est guidé par cette considération, que nous avons effectué la dissolution du carbinol dans l'alcool chlorhydrique bouillant, avant de le faire réagir sur l'hydroxylamine.

L'analyse centésimale ne permet pas de différencier l'oxime de l'éther éthylique de celui du carbinol. Nous nous sommes donc adressés à la méthode de dosage de Zeisel [2] pour mettre la fonction éthoxy en évidence.

La réaction a été négative, le corps ne contient pas la fonction éthoxy.

D'ailleurs, qu'on emploie l'alcool éthylique ou l'alcool méthylique, les composés obtenus semblent tout à fait identiques. Le mélange des deux n'abaisse pas le point de fusion.

Analyses. — I. $0^g,1675$ de substance ont donné $0^g,4878$ de CO^2 et $0^g,0982$ de H^2O.

II. $0^g,1690$ de substance ont donné $0,4930$ CO^2 et $0^g,1005$ H^2O.

---

(1) Baeyer et Villiger, *Ber.*, t. XXXV, 1902, p. 3017.

(2) Zeisel, *Mon. für Chem.*, t. VI, 1885, p. 989, t. VII, 1886, p. 406 et Hans Meyer, *Mon. für Chem.*, t. XXV, 1909, p. 1213 (pour l'appareil servant au dosage).

III. $0^g,2855$ de substance ont donné $16^{cm^3},5$ d'azote humide à 22° sous 762^{mm}, soit :

	Trouvé.			Calculé	
	I.	II.	III.	pour $C^{28}H^{26}O^2N^2$ (carbinol).	pour $C^{30}H^{30}O^2N^2$ (éther éthylique).
C pour 100 ..	79,44	79,55	»	79,62	80,00
H pour 100 ..	6,57	6,66	»	6,13	6,66
N pour 100 ..	»	»	6,55	6,61	6,02

Éther méthylique.

Préparation. — On traite 5^g de carbinol par 100^{cm^3} d'alcool méthylique additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Cette solution est rouge; on porte à l'ébullition, on neutralise ensuite par l'ammoniaque, ce qui fait virer la couleur de la solution au jaune très pâle. Il se précipite aussitôt de petits cristaux dont le nombre augmente par refroidissement. On essore; le produit ainsi recueilli est pur; on peut d'ailleurs le faire recristalliser en le dissolvant dans l'alcool méthylique additionné d'une petite quantité de benzène. Le rendement est quantitatif.

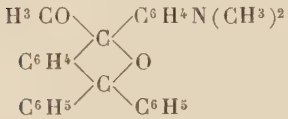
Propriétés. — Ce composé fond à 158°. Il est soluble dans le benzène, moins soluble dans l'alcool méthylique, peu soluble dans l'éther et insoluble dans la ligroïne. Traité par la potasse alcoolique, il reste inaltéré. Il ne peut être réduit par l'amalgame de sodium et l'alcool. C'est ainsi qu'une solution de 10^g de ce composé dans 250^{cm^3} d'alcool éthylique additionné de 300^g d'amalgame de sodium à 10 pour 100 et chauffée à l'ébullition pendant 36 heures, a laissé déposer, après concentration, le composé primitif sans altération.

Traité, au contraire, en solution benzénique, par l'acide sulfurique et neutralisé ensuite par l'ammoniaque, on obtient par évaporation de la solution benzénique le carbinol fondant à 194°.

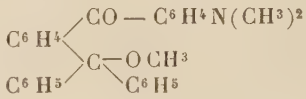
Il donne avec le chlorure de platine un chloroplatinate parfaitement cristallisé.

Il réagit sur l'hydroxylamine mais le produit ainsi obtenu est en tout semblable à celui obtenu par l'action de ce réactif sur le carbinol lui-même. Par ailleurs, l'analyse montre que sa composition répond à la formule $C^{29}H^{27}O^{2}N$.

C'est donc bien l'éther méthylique du carbinol fondant à 194°, c'est-à-dire le composé



ou



Analyses. — I. $0^{g},1723$ de substance ont donné $0^{g},5188$ de CO^{2} et $0^{g},1012$ de $H^{2}O$.

II. $0^{g},2175$ ont donné $6^{cm^{3}},3$ d'azote humide à 20° et à 758^{mm}, soit :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^{29}H^{27}O^{2}N$.
C pour 100.....	82,15	»	82,66
H pour 100.....	6,59	»	6,41
N pour 100.....	»	3,30	3,32

Éther éthylique.

Se prépare comme l'éther méthylique. Il présente les mêmes propriétés. Il cristallise dans un mélange de benzène et d'alcool et fond à 175°.

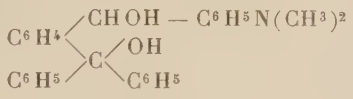
Analyses. — I. $0^{g},1350$ de matière ont donné $0^{g},4085$ de CO^{2} et $0^{g},0834$ de $H^{2}O$.

II. $0^{g},1975$ de matière ont donné $5^{cm^{3}},6$ d'azote humide à 20° et à 760^{mm}, soit :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^{30}H^{29}O^{2}N$.
C pour 100.....	82,53	»	82,76
H pour 100.....	6,92	»	6,66
N pour 100.....	»	3,25	3,21

Réduction par l'amalgame de sodium du *p*-diméthylamino-phényl-α-oxy-α-diphényl-α'α'-benzo-ββ'-dihydro-αα'-furfurane.

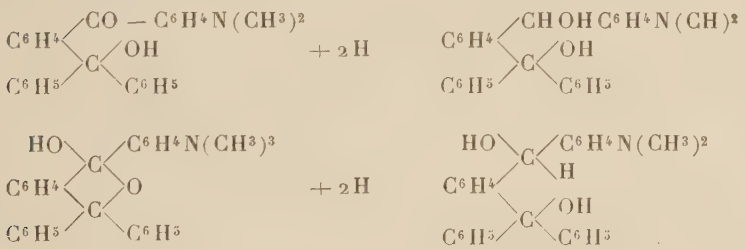
o-(p-*diméthylamino*)*oxybenzyl-triphénylcarbinol*



(F. 175° nc.)

Le *p*-diméthylaminophényl-α-oxy-α-diphényl-α'α'-benzo-ββ'-dihydro-αα'-furfurane est susceptible, comme son homologue étudié par MM. Guyot et Catel [1], de fixer deux atomes d'hydrogène, sous l'influence de l'amalgame de sodium, en donnant un hydrol répondant à la formule brute $C^{28}H^{27}O^{2}N$.

La constitution de ce composé peut d'ailleurs être prévue, en partant des deux formes tautomères, d'après les équations suivantes :



Celles-ci montrent que, quelle que soit la constitution du carbinol qu'on envisage, on doit obtenir le même dérivé. Il n'y a donc aucun doute sur la formule qu'il convient de lui attribuer.

Préparation. — Dans un ballon de 3^{l} muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit 30^{g} de *p*-diméthylamino-

---

(1) Guyot et Catel, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXXV, 1906, p. 559.

phényl-α-oxy-α-diphényl-α′α′-benzo-ββ′-dihydro-αα′-furfurane, 500g d'alcool éthylique, et 200g d'amalgame de sodium à 4 pour 100 et l'on chauffe pendant 24 heures. La solution éthylique est ensuite filtrée pour la séparer du mercure, concentrée fortement et précipitée par l'eau chaude. On porte quelques instants à l'ébullition; par refroidissement, il se dépose de petits cristaux transparents fondant à 175°. Le rendement est théorique.

Propriétés. — Ce composé est soluble dans l'acide acétique, la pyridine, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'acétone, l'alcool éthylique ou méthylique, moins soluble dans l'éther et le benzène.

Par évaporation de ces diverses solutions, on obtient des cristaux qui présentent un point de fusion peu net et variable suivant les solvants. En particulier la cristallisation dans un mélange d'éther et d'alcool donne de petits prismes qui fondent instantanément à 145°, mais qui placés sur le bloc Maquenne au-dessous de cette température commencent à fondre à partir de 130°.

Ce composé se combine avec les dialcoylanilines en donnant, par élimination d'une molécule d'eau, un dérivé tétraméthyldiaminé que nous étudierons dans le courant de ce Chapitre.

Il est susceptible de perdre sous l'influence des déshydratants soit une, soit deux molécules d'eau, suivant les conditions de l'expérience, en donnant le *p*-diméthylaminophényl-α-diphényl-α′α′-benzo-ββ′-dihydro-αα′-furfurane ou le *p*-diméthylamino-9-diphényl-9.10-anthracène.

Il n'est pas réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, mais il se forme, par perte d'une molécule d'eau, le dérivé benzodihydrofurfuranique indiqué ci-dessus; traité par l'alcool amylique et le sodium, il reste inaltéré. Oxydé par le chloranile, il donne le *p*-diméthylaminophényl-α-oxy-α-diphényl-α′α′-benzo-ββ′-dihydro-αα′-furfurane (F. 194°).

Analyses. — I. $0^g,1560$ de substance ont donné $0^g,4685$ de CO^2 et $0^g,0975$ de H^2O.

II. $0^g,1655$ de substance ont donné $0^g,5005$ de CO^2 et $0^g,1015$ de H^2O.

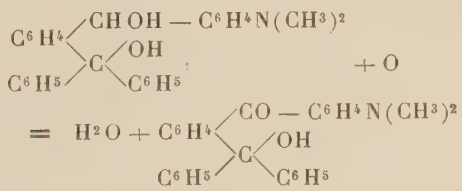
III. $0^g,2735$ de substance ont donné 9^{cm^3} d'azote à 21° sous 760^{mm}.

IV. $0^g,3840$ de substance ont donné 12^{cm^3} d'azote à 22° sous 760^{mm}; soit :

	Trouvé.				Calculé pour
	I.	II.	III.	IV.	$C^{28}H^{27}O^2N$.
C pour 100	81,92	82,48	»	»	82,15
H pour 100	7,01	6,87	»	»	6,60
N pour 100	»	»	3,75	3,54	3,42

*Oxydation de l'*o-(p-*diméthylamino)oxybenzyl-triphénylcarbinol.*

L'oxydation de ce composé présente un intérêt tout spécial, car elle offre un moyen de mettre en évidence l'existence de la forme cétonique du carbinol primitif [1] :



Cette oxydation est d'ailleurs assez délicate à réussir, l'acide chromique, le bichromate de potassium, même en solution étendue, nous ont donné une matière colorante violette non cristallisée que nous n'avons pas analysée. Il en a été de même du bioxyde de plomb en solution acétique et du permanganate de potassium en solution pyridique.

---

(1) *Voir* à ce sujet la remarque de la page 8.

Enfin, en nous basant sur les travaux de MM. Loring Jackson et Latham Clarke [1], de Kliegl [2] et de Pignet [3], nous avons songé à l'emploi du chloranile. Cette quinone fonctionne dans des cas analogues comme un déshydrogénant et son action peut se limiter à la fixation aux dépens du corps soumis à son action, de deux atomes d'hydrogène pour donner de la tétrachlorohydroquinone

$$C^6Cl^4O^2 + 2H = C^6Cl^4(OH)^2.$$

Préparation. — On fait bouillir, pendant 1 heure environ, au réfrigérant ascendant, une solution benzénique contenant 4^g du composé (F. 175°) et 2^g de chloranile; au bout de ce temps, on laisse refroidir et l'on reprend par l'acide chlorhydrique légèrement étendu d'eau. Il se forme immédiatement le chlorhydrate du dérivé benzoylé qui, insoluble dans le benzène, se précipite sous forme de masse pâteuse adhérant aux parois du ballon, tandis que le tétrachlorohydroquinone reste dans la solution benzénique. On sépare, et l'on traite, dans le ballon même, l'eau chlorhydrique par l'ammoniaque en présence d'éther. Le produit change de teinte et passe du rouge au jaune légèrement verdâtre; on fait bouillir pour chasser l'éther, on laisse refroidir et l'on filtre. Le composé cherché reste dans le filtre sous forme d'une résine cristalline. On l'essore sur une assiette poreuse et on le fait cristalliser en le dissolvant dans le benzène bouillant et en le précipitant par la ligroïne. On obtient ainsi des prismes fondant à 194°, semblables à ceux obtenus dans l'action du bromure de phénylmagnésium sur l'*o*-benzoylbenzoate de méthyle (le mélange de deux produits fond également à 194°).

---

(1) L. Jackson et L. Clarke, *American Chemical Journal*, t. XXXIV, p. 47.

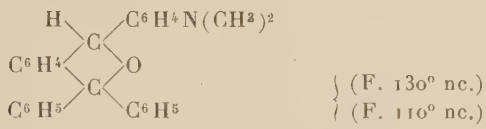
(2) Kliegl, *Berichte*, t. XXXIX, 1906, p. 1274.

(3) Pignet, *Thèse de Doctorat* de l'Université de Nancy, 1907, p. 48.

Nous avons d'ailleurs également identifié ces deux composés par la formation de divers de leurs dérivés, en particulier par celle de leurs éthers éthyliques et méthyliques.

*Action des déshydratants sur l'*o-(p-*diméthylamino*) *oxybenzyl-triphénylcarbinol.*

I. — p-*diméthylaminophényl-α-diphényl-α' α'-benzo-ββ'-dihydro-αα'-furfurane*



Préparation. — Une solution de 5^g d'*o*-(paradiméthylamino)oxybenzyl-triphényl-carbinol dans 100^{cm^3} d'acide acétique est traitée par 5^{cm^3} d'un mélange à parties égales d'acide acétique et d'acide sulfurique concentré, il y a immédiatement un changement de coloration : la liqueur devient rouge plus clair, on fait bouillir quelques minutes et l'on précipite par l'eau additionnée d'ammoniaque, de manière à neutraliser les acides employés. On essore; le produit est repris par l'éther et donne des cristaux blancs. On le purifie en le faisant cristalliser dans un mélange d'alcool et d'éther.

Propriétés. — Le composé ainsi obtenu fond à 130°. Il est soluble dans l'éther, dans l'alcool et le benzène. Traité par l'acide sulfurique en solution benzénique, il donne le *p*-diméthylaminodiphényl-anthracène.

Nous avons également obtenu dans cette préparation un composé fondant à 110°, beaucoup plus soluble dans l'éther que le premier, beaucoup moins soluble dans l'alcool, et se transformant, comme lui, au contact de l'acide sulfurique concentré en *p*-diméthylaminodiphényl-

anthracène. L'analyse de ce produit conduit à lui attribuer également la composition $C^{28}H^{25}O^{2}N$.

Les deux composés ci-dessus seraient donc les deux stéréoisomères que fait prévoir la théorie. Le rendement total est d'environ 90 pour 100.

Analyses. — *a.* Corps fondant à 110°.

I. $0^{g},1890$ de substance ont donné $0^{g},5970$ de CO^{2} et $0^{g},1105$ de $H^{2}O$.

II. $0^{g},5350$ de substance ont donné $17^{cm^{3}},7$ d'azote humide à 24° sous 758^{mm}; soit :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$C^{28}H^{25}ON$.
C pour 100	86,15	»	85,93
H pour 100	6,55	»	6,39
N pour 100	»	3,68	3,58

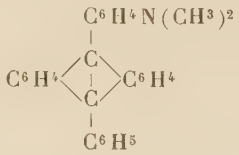
b. Corps fondant à 130°.

I. $0^{g},1878$ de substance ont donné $0^{g},5927$ de CO^{2} et $0^{g},1117$ de $H^{2}O$.

II. $0^{g},4221$ de substance ont donné $12^{cm^{3}},5$ d'azote humide à 21° sous 758^{mm}; soit :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$C^{28}H^{25}ON$.
C pour 100	86,07	»	85,93
H pour 100	6,67	»	6,39
N pour 100	»	3,36	3,58

II. — p-*diméthylamino-diphényl*-9.10-*anthracène*



(F. 298° nc.)

Si l'on traite en solution benzénique, soit le composé précédent, soit l'*o*-(*p*-diméthylamino) oxybenzyl-triphé-

nylcarbinol, par quelquesc entimètres cubes d'acide sulfurique concentré, il y a déshydratation plus complète et formation d'une base anthracénique.

On procède de la manière suivante :

Préparation. — 10^g d'*o*-(*p*-diméthylamino)oxybenzyltriphénylcarbinol sont dissous dans 50^{cm^3} de benzène bouillant, on refroidit la solution et l'on ajoute goutte à goutte 10^{cm^3} d'acide sulfurique concentré, en agitant le ballon. La masse verdit, on chauffe très légèrement au bain-marie jusqu'à l'apparition d'une belle fluorescence violette; à ce moment on sépare le benzène en excès, et l'on traite l'acide sulfurique qui contient la base en solution par de l'eau d'abord, puis par de l'ammoniaque en excès. On obtient ainsi un précipité qu'on essore. Après dessiccation, le produit se présente sous forme d'une poudre vert jaune amorphe. On le purifie en le faisant bouillir avec une petite quantité d'alcool pour dissoudre un composé qui se forme en même temps que la base [1]. On filtre et l'on dissout le produit solide dans le benzène bouillant. On précipite ensuite la solution par l'éther de pétrole. Le composé qu'on prépare ainsi est constitué par de petits cristaux microscopiques, d'une belle couleur verte et fondant à 298°. Le rendement en produit pur est d'environ 60 pour 100.

Propriétés. — Ce composé est soluble dans le sulfure de

---

[1] Nous avons signalé ci-dessus la formation d'un composé insoluble dans le benzène et soluble dans l'alcool. Ce produit cristallise, par dissolution dans l'acide acétique et précipitation par l'eau, en fines aiguilles dentelées; il fond vers 360°. Il se dissout dans l'acide sulfurique avec une coloration bleue. Nous en avons obtenu une trop petite quantité pour en faire l'étude.

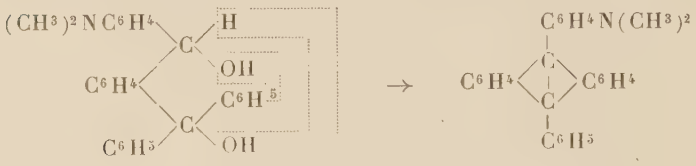
Analyse. — $0^g,1315$ de substance ont donné $0^g,3500$ de CO^2 et $0^g,0890$ de H^2O; soit :

C pour 100	72,59
H pour 100	7,58

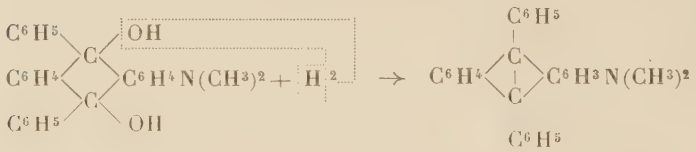
carbone, la pyridine, l'acide acétique, le benzène (la solution présente une fluorescence verte). Il est très peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther et la ligroïne.

Traité par l'amalgame de sodium et l'alcool éthylique, il est réduit en donnant un dérivé dihydroanthracénique.

D'après son mode de formation, le composé doit répondre à la formule suivante :



Il doit donc être différent du composé homologue obtenu à partir de la diméthylamino-3-anthraquinone par action du bromure de phénylmagnésium, puis réduction ultérieure du produit obtenu dans cette action



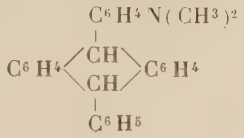
C'est ce que l'expérience a vérifié, la base obtenue par ce dernier procédé fond à 260°.

Analyses. — I. $0^g,1950$ de substance ont donné $0^g,6433$ de CO^2 et $0^g,1110$ de H^2O.

II. $0^g,2101$ de substance ont donné $7^{cm^3},2$ d'azote à 25° sous 750^{mm}; soit :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^{28}H^{23}N$.
C pour 100	89,97	»	90,08
H pour 100	6,38	»	6,19
N pour 100	»	3,77	3,75

p-*diméthylaminodiphényl*-9.10-*dihydro*-9.10-*anthracène*



(F. 184° nc.)

Dans un ballon, muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit 3g de *p*-diméthylamino-diphényl-9.10-anthracène et 1500cm³ d'alcool méthylique, on ajoute 200g d'amalgame de sodium et l'on chauffe au bain-marie pendant 24 heures. Au bout de ce temps, le liquide est devenu plus clair et a perdu toute fluorescence; on filtre pour séparer le mercure et l'on précipite par l'eau. Le dérivé dihydroanthracénique se dépose à l'état cristallisé. On peut le purifier en le dissolvant dans le benzène et en le précipitant par l'alcool chaud. Il cristallise ainsi sous forme d'aiguilles blanches fondant à 184°. Le rendement est théorique.

Ce composé est soluble dans le benzène, beaucoup moins soluble dans l'alcool, insoluble dans la ligroïne.

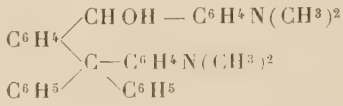
Analyses. — I. 0g,1420 de substance ont donné 0g,4655 de CO^2 et 0g,0858 de H^2O.

II. 0g,3275 de substance ont donné 11cm³ d'azote humide à 22° sous 760mm; soit :

	Trouvé		Calculé pour
	I.	II.	$C^{28}H^{25}N$.
C pour 100	89,41	»	89,60
H pour 100	6,78	»	6,66
N pour 100	»	3,80	3,69

Condensation de l'o-(p-diméthylamino)-oxybenzyl-triphénylcarbinol avec la diméthylaniline.

o-(p-*diméthylamino*) *oxybenzyl-diphényl-*(p-*diméthylamino*) *benzyl-benzène*



(F. 122° nc.)

L'*o*-(*p*-diméthylamino) oxybenzyl-triphénylcarbinol réagit, en milieu acétique, sur la diméthylaniline pour donner, par une condensation analogue à celle que Ulmann et Münzhuber ont constaté avec le triphénylcarbinol, un dérivé de tétraphénylméthane (1).

Préparation. — On chauffe 5^g d'*o*-(*p*-diméthylamino) oxybenzyl-triphénylcarbinol avec 5^g de diméthylaniline diluée dans 50^{cm^3} d'acide acétique. On maintient l'ébullition 30 minutes (le liquide qui était rouge, devient jaune orangé, jaune, et enfin jaune brun). On précipite ensuite par l'eau, on essore, on sèche, et l'on reprend par un mélange d'éther et d'alcool. Par évaporation, le composé se dépose sous forme de petits prismes incolores fondant à 122°.

Ce composé est soluble dans le benzène et l'éther, moins soluble dans l'alcool, peu soluble dans la ligroïne. Il se dissout dans l'acide acétique sans coloration et dans l'acide sulfurique avec une légère coloration jaune.

Analyses. — I. $0^g,1857$ de substance ont donné $0^g,5778$ de CO^2 et $0^g,1167$ de H^2O.

II. $0^g,1535$ de substance ont donné $0^g,4755$ de CO^2 et $0^g,0980$ de H^2O.

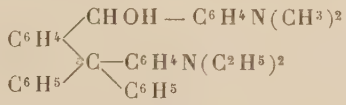
---

(1) Ulmann et Münzhuber, *Ber.*, t. XXXVI, p. 404-410.

III. $0^g,2535$ de substance ont donné $12^{cm^3},2$ d'azote humide à 20° sous 756^{mm}; soit :

	Trouvé.			Calculé pour
	I.	II.	III.	$C^{36}H^{36}ON^2$.
C pour 100.....	84,85	84,49	»	84,37
H pour 100.....	7,04	7,15	»	7,03
N pour 100.....	»	»	5,47	5,46

o-(p-*diméthylamino*)*oxybenzyl-diphényl*-(p-*diéthylamino*)-*benzyl-benzène*



(F. 128° nc.)

Préparation. — La préparation de ce composé est en tout semblable à celle qui vient d'être décrite pour le dérivé tétraméthyldiaminé.

Propriétés. — Ce corps est très soluble dans le benzène, beaucoup moins soluble dans l'alcool. Il cristallise dans un mélange de ces deux dissolvants en donnant de petits cristaux microscopiques fondant à 128°.

Analyses. — I. $0^g,1328$ de substance ont donné $0^g,4100$ de CO^2 et 0,0895 de H^2O.

II. $0^g,2670$ de substance ont donné $12^{cm^3},5$ d'azote humide à 18° sous 758^{mm}; soit :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$C^{38}H^{40}ON^2$.
C pour 100.....	84,20	»	84,44
H pour 100..,.....	7,55	»	7,40
N pour 100..,.....	»	5,30	5,18

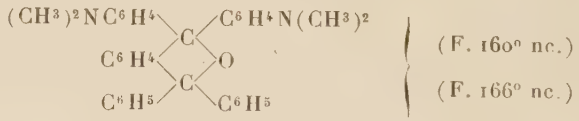
Condensation du *p*-diméthylaminophényl-α-oxy-α-diphényl-α′α′-benzo-ββ′-dihydro-αα′-furfurane avec les dialcoylanilines.

Le *p*-diméthylaminophényl-α-oxy-α-diphényl-α′α′-benzo-ββ′-dihydro-αα′-furfurane est susceptible, comme nous l'avons déjà indiqué, de se condenser par l'intermédiaire de son hydroxyle carbinolique avec les dialcoylanilines en donnant, avec départ d'une molécule d'eau, des composés benzodihydrofurfuraniques tétraalcoyldiaminés.

Nous avons effectué la condensation de ce composé avec a diméthylaniline et la diéthylaniline.

1° *Condensation avec la diméthylaniline.*

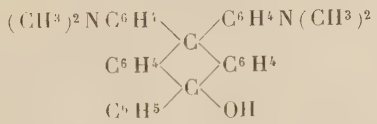
Bis-p-*diméthylaminophényl-αα-diphényl-α′α′-benzo-ββ′-dihydro-αα′-furfurane*



Préparation. — Dans un ballon de 2l muni d'un réfrigérant ascendant, on place 60g de *p*-diméthylaminophényl-α-oxy-α-diphényl-α′α′-benzo-ββ′-dihydro-αα′-furfurane, 300cm³ d'acide acétique et 60g de diméthylaniline. On chauffe à l'ébullition pendant 2 heures, on distille les $\frac{2}{3}$ de l'acide acétique, on neutralise avec une solution de soude caustique et l'on entraîne à la vapeur d'eau l'excès de diméthylaniline. Il reste au fond du ballon une résine cristalline qu'on lave à l'alcool pour enlever les dernières traces de diméthylaniline et qu'on dissout ensuite dans un mélange bouillant de benzène et d'alcool.

Par refroidissement et évaporation, il se dépose d'abord de petits prismes fondant à 160° et ensuite de longues aiguilles blanches fondant à 166°. Le rendement total est de 80 pour 100 environ.

L'analyse de ces deux composés conduit à la composition représentée par la formule $C^{36}H^{34}ON^2$; de plus, l'un et l'autre, traités par l'acide sulfurique, donnent le même dérivé anthracénique



Ce sont donc deux formes cristallines différentes du même composé [1].

Propriétés. — Ce composé, sous l'une et l'autre forme, est très soluble dans le benzène et l'acétone; les prismes fondant à 160° sont assez peu solubles dans l'alcool; les aiguilles fondant à 166° le sont davantage, ce qui permet de les séparer par cristallisation fractionnée. On arrive au même résultat en faisant évaporer lentement une solution acétonique : le composé fondant à 160° cristallise de cette manière en prismes très développés qui peuvent être séparés à la pince.

Ils ne réagissent ni l'un ni l'autre sur l'hydroxylamine. Ils ne peuvent être réduits par l'amalgame de sodium et l'alcool. En chauffant les prismes fondant à 160°, en solution dans un mélange d'alcool et de benzène, avec un excès d'amalgame de sodium, pendant 24 heures, nous avons obtenu, par concentration et refroidissement de la solution, les longues aiguilles fondant à 166° qui constituent la deuxième forme de ce produit.

---

[1] Le mélange de ces deux formes fond de 160° à 166°.

Analyses. — *a.* Prismes fondant à 160°.

I. $0^g,1640$ de substance ont donné $0^g,5060$ de CO^2 et $0^g,1010$ de H^2O.

II. $0^g,1735$ de substance ont donné $0^g,5368$ de CO^2 et $0^g,1052$ de H^2O.

III. $0^g,3250$ de substance ont donné $16^{cm^3},5$ d'azote humide à 25° sous 760^{mm} de mercure; soit :

	Trouvé.			Calculé pour
	I.	II.	III.	$C^{36}H^{34}ON^2$.
C pour 100.....	84,14	84,38	»	84,70
H pour 100.....	6,90	6,79	»	6,66
N pour 100....,...	»	»	5,64	5,49

b. Aiguilles fondant à 166°.

I. $0^g,1530$ ont donné $0^g,4735$ de CO^2 et de $0^g,0935$ H^2O.

II. $0^g,3115$ ont donné $15^{cm^3},5$ d'azote humide à 20° sous 760^{mm} de mercure; soit :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$C^{36}H^{34}ON^2$.
C pour 100	84,40	»	84,70
H pour 100 ...,...	6,84	»	6,66
N pour 100	»	5,55	5,49

Les propriétés que nous venons d'énumérer ci-dessus semblent faire dériver ce composé de la forme benzodihydrofurfuranique du carbinol. On peut d'ailleurs, montrer, d'une manière tout à fait précise, qu'il en est bien ainsi.

Si, dans la condensation précédente, on remplace la diméthylaniline par le diéthylaniline, on obtient un composé dont la constitution peut être figurée par une des formules (I) ou (I *bis*), suivant qu'on considère celui-ci comme un dérivé de la forme benzodihydrofurfuranique ou de la forme cétonique du carbinol primitif :

(I) $(C^2H^5)NC^6H^4$, C^6H^4, C^6H^5, C, C, O, $C^6H^4N(CH^3)^2$, C^6H^5

(I *bis*) C^6H^4, C^6H^5, C, CO — $C^6H^4N(CH^3)^2$, $C^6H^4N(C^2H^5)^2$, C^6H^5

Mais l'on peut effectuer une condensation analogue en partant du carbinol homologue diéthylaminé et de la diméthylaniline. On obtiendra ainsi un dérivé dont la formule de constitution sera (II) ou (II *bis*)

(II) $$\begin{array}{l} (CH^3)^2NC^6H^4 \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad C \diagup C^6H^4N(C^2H^5) \\ C^6H^4 \diagdown \qquad\qquad O \\ \qquad\qquad\qquad C \diagup \\ C^6H^5 \diagup \qquad\qquad C^6H^5 \end{array}$$

(II *bis*) $$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad CO-C^6H^4N(C^2H^5)^2 \\ C^6H^4 \diagdown \\ \qquad\qquad C \diagup C^6H^4N(CH^3)^2 \\ C^6H^5 \diagup \qquad C^6H^5 \end{array}$$

Or, les composés représentés par les formules (I *bis*) et (II *bis*) sont différents. Ceux représentés par les formules (I) et (II) sont identiques. L'expérience peut donc permettre de se prononcer d'une façon précise.

Nous avons effectué les condensations indiquées ci-dessus et nous avons obtenu, par ces deux modes opératoires, des composés en tous points identiques. Il en résulte que ce sont bien les formules (I) et (II) qu'il convient d'adopter. Cette expérience fournit en même temps une preuve de la tautomérie du carbinol primitif.

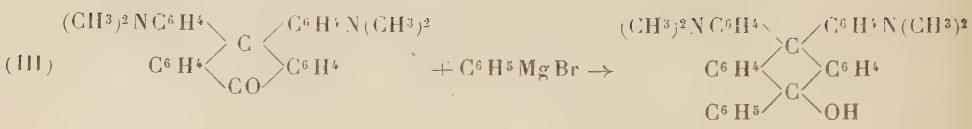
Étant donnée l'importance de cette conclusion, nous avons cherché à démontrer, d'une autre manière, la rectitude de la formule de constitution ci-dessus établie.

Nous nous sommes appuyé, pour cela, sur la propriété que présentent ces composés tétraalcoyldiaminés de subir, sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, la condensation anthracénique suivante :

(III) $$\begin{array}{l} (CH^3)^2NC^6H^4 \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad C \diagup C^6H^4N(CH^3)^2 \\ C^6H^4 \diagdown \qquad\qquad O \\ \qquad\qquad\qquad C \diagup \\ C^6H^5 \diagup \qquad\qquad C^6H^5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} (CH^3)^2NC^6H^4 \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad C \diagup C^6H^4N(CH^3)^2 \\ C^6H^4 \diagdown \qquad\qquad C^6H^4 \\ \qquad\qquad\qquad C \diagup \\ C^6H^5 \diagup \qquad\qquad OH \end{array}$$

Or, nous avons pu préparer, avec un rendement presque théorique, le composé (III) par une autre voie qui ne laisse aucun doute sur sa constitution : en faisant agir le bromure de phénylmagnésium sur la tétraméthyldiamino-

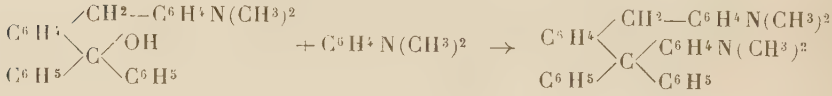
diphénylanthrone



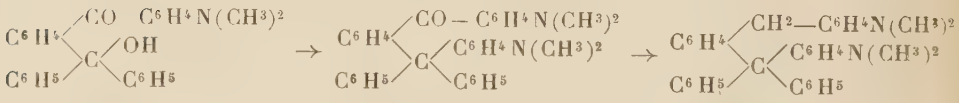
La constitution de ces composés nous paraît donc établie d'une façon précise.

Il nous reste cependant à expl quer un fait expérimental qui, à première vue, paraît en désaccord avec les conclusions ci-dessus exprimées.

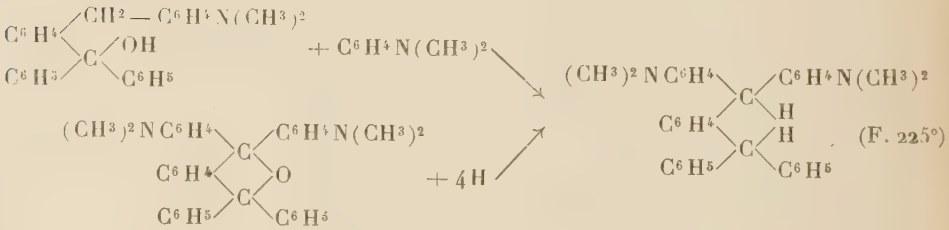
Si l'on réduit, par la poudre de zinc et l'acide acétique, le dérivé tétraméthyldiaminé, on obtient un composé (F. 225°) identique en tous points au produit de condensation de l'*o*-(paradiméthylamino) benzyl-triphényl-carbinol avec la diéthylaniline



Ce qui semblerait rattacher ces composés à la forme cétonique du carbinol

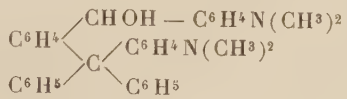


Nous avons été conduit pour lever cette contradiction à supposer qu'il s'était produit lors de la condensation du carbinol benzylé avec la diméthylaniline, une transposition moléculaire



Cette hypothèse paraît d'ailleurs bien fondée si l'on examine de plus près la réaction. On voit, en effet, que le premier terme de la réduction du dérivé benzodihydrofurfuranique-tétraalcoyldiaminé est une matière colorante bleue qu'on peut également préparer, ainsi que nous le montrerons, en oxydant le composé benzylé (F. 225°).

Cette matière colorante, par son aspect, ses qualités tinctoriales et ses propriétés, se rapproche tout à fait du vert malachite. Elle ne peut donc être un sel de l'hydrol.



D'ailleurs nous avons vu (1) que cet hydrol, préparé par une autre voie, en condensant l'*o*-(*p*-diméthylamino) oxybenzyl-triphénylcarbinol avec la diméthylaniline ne donne avec les acides qu'une très faible coloration orangée au lieu de la couleur bleu intense que donne son isomère.

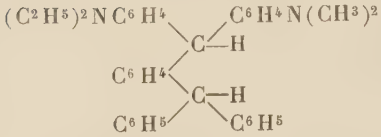
Enfin l'on sait, d'après les travaux de Baeyer et Villiger, Gomberg et Cone, Tchitchibabine, Ulmann et Münzhuber, que la préparation des dérivés du tétraphénylméthane est délicate et peut donner lieu à des phénomènes de la nature de celui que nous envisageons ici.

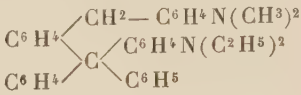
Les considérations précédentes démontrent la grande probabilité de l'existence de cette transposition moléculaire. Nous avons pu en donner une preuve certaine en appliquant la méthode des substitutions dissymétriques déjà exposée par nous, ci-dessus (p. 46).

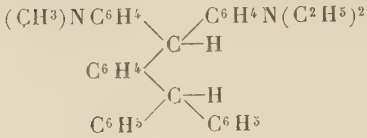
Si l'on admet, en effet, l'existence de cette transposition moléculaire, le produit de condensation de l'*o*-(*p*-diméthylamino)benzyl-triphénylcarbinol avec la diéthylaniline aura la formule (I) et celui de l'*o*-(*p*-diéthylamino) benzyl-triphénylcarbinol avec la diméthylaniline la for-

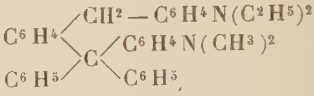
(1) *Cf.* page 42.

mule (I *bis*). Les formules (II) et (II *bis*) seraient, également, celles que devraient avoir ces mêmes produits de condensation dans l'hypothèse contraire :

(I)


(II)


(I *bis*)


(II *bis*)


Or, les formules (II) et (II *bis*) représentent des composés différents, tandis que les formules (I) et (I *bis*) représentent des composés identiques. L'expérience permet donc de fixer d'une façon certaine celles qu'il convient d'adopter.

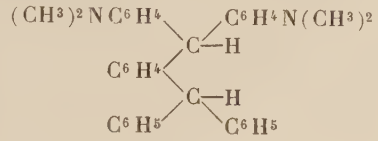
Nous avons effectué cette double condensation et, par ces deux voies différentes, nous avons obtenu, dans les deux cas, un même composé tétraalcoyldiaminé fondant à 150°.

L'existence de cette transposition moléculaire est donc établie avec toute certitude.

Nous donnons ci-après le détail des expériences que nous venons de mentionner.

*Réduction du bis-*p*-diméthylamino-phényl-αα-diphényl-α'α'-benzo-ββ'-dihydro-αα'-furfurane.*

o - *phénylbenzyl - bis -* p - *diméthylaminotriphénylméthane* (ou leucobase du vert malachite orthophénylbenzylé)



(F. 225° nc.)

Préparation. — On place 20g de bis-*p*-diméthylaminophényl-αα-diphényl-α'α'-benzo-ββ'-dihydro-αα'-furfurane dans un ballon de 300cm, on ajoute 150cm³ d'acide acétique cristallisable et quelques gouttes d'une dissolution de sulfate de cuivre. On chauffe : le composé entre en solution ; lorsqu'il y a ébullition on projette, par petites pincées, de la poudre de zinc, la solution fonce et vire au bleu (si, au bout de quelques instants, on arrête l'opération, on peut isoler, à l'état impur, une petite quantité de la matière colorante bleue dont nous ferons l'étude plus loin), on continue à chauffer à l'ébullition, en ajoutant de temps à autre, de petites pincées de poudre de zinc, la solution se décolore peu à peu, et, au bout de 4 heures, le liquide étant devenu tout à fait incolore, la réduction est totale. On ajoute de l'eau, puis de l'ammoniaque, en quantité suffisante, pour dissoudre l'hydrate de zinc qui s'est d'abord précipité. On essore et, après dessiccation sur une assiette poreuse, on reprend à chaud, par un mélange d'alcool et de benzène. On obtient ainsi, par refroidissement, de longues aiguilles blanches fondant à 225°. Le rendement est de 60 pour 100 environ.

Propriétés. — Ce composé est identique par sa composition, son point de fusion, ses propriétés (le mélange de ces deux composés fond au même point), au produit

de condensation de l'*o*-(*p*-diméthylamino)benzyl-triphénylcarbinol avec la diméthylaniline, composé que nous étudierons plus loin.

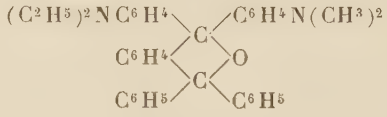
Analyses. — I. $0^g,1442$ de substance ont donné $0^g,4590$ de CO^2 et $0^g,0945$ de H^2O.

II. $0^g,2358$ de substance ont donné $12^{cm^3},2$ d'azote humide à 25° sous 763^{mm}; soit:

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$C^{36}H^{36}N^2$.
C pour 100.....	86,82	»	87,09
H pour 100.....	7,35	»	7,25
N pour 100.....	»	5,80	5,64

2° *Condensation du* p-*diméthylaminophényl-α-oxy-α-diphényl-α'α'-benzo-ββ'-dihydro-αα'-furfurane avec la diéthylaniline.*

p-*diméthylamino*-p-*diéthylamino-diphényl-αα-diphényl-α'α'-benzo-ββ'-dihydro-αα'-furfurane*



(F. 150° nc.)

Préparation. — On place dans un ballon 60^g de *p*-diméthylaminophényl-α-oxy-α-diphényl-α'α'-benzo-ββ' dihydro-αα-furfurane, en solution dans 300^{cm^3} d'acide acétique cristallisable, avec 60^g de diéthylaniline. On chauffe pendant 2 heures, ensuite on étend d'eau la solution, on neutralise avec de la soude caustique et l'on entraîne l'excès de diéthylaniline à la vapeur d'eau.

Il reste au fond du ballon une résine qu'on sépare par essorage et qu'on écrase ensuite sur une assiette poreuse.

On obtient ainsi une poudre grisâtre qui est lavée avec

de l'alcool froid, à plusieurs reprises, pour enlever une certaine quantité de diéthylaniline restant encore, malgré l'entraînement à la vapeur d'eau. On dissout ensuite dans l'éther, on filtre et l'on ajoute à la solution une assez grande quantité d'alcool éthylique. Il se dépose par évaporation un produit cristallisé en fines aiguilles blanches fondant à 150°. Le rendement est d'environ 75 pour 100.

Propriétés. — Ce composé présente toutes les propriétés de son homologue tétraméthyldiaminé. Il est soluble dans l'acétone et très soluble dans le benzène. Les solutions benzéniques, additionnées d'alcool, laissent déposer un produit blanc fondant à 90°, qui n'est autre que le produit fondant à 150° cristallisé avec une molécule de benzène. Il faut chauffer très longtemps à 130° au moins pour faire partir ce benzène de cristallisation.

Analyses. — *a*. Corps fondant à 150° :

I. $0^g,1955$ de substance ont donné $0^g,6065$ de CO^2 et $0^g,1255$ de H^2O.

II. $0^g,3555$ de substance ont donné $17^{cm^3},5$ d'azote humide à 22° sous 760^{mm} ; soit :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$C^{38}H^{38}ON^2$.
C pour 100.....	84,60	»	84,76
H pour 100.....	7,19	»	7,06
N pour 100.....	»	5,41	5,22

b. Corps fondant à 90° :

I. $0^g,1818$ de substance ont donné $0^g,5735$. CO^2 et $0^g,1203$ de H^2O.

II. $0^g,1825$ de substance ont donné $0^g,5743$ de CO^2 et $0^g,1215$ de H^2O.

III. $0^g,2100$ de substance ont donné 9^{cm^3} d'azote humide à 20° sous 760^{mm} ; soit :

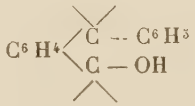
	Trouvé.			Calculé pour
	I.	II.	III.	$C^{38}H^{38}ON^2 + C^6H^6$.
C pour 100.....	86,03	85,82	»	85,71
H pour 100.....	7,42	7,46	»	7,14
N pour 100.....	»	»	4,8	4,54

Perte de poids. — 1^g,5790 de matière chauffée à 130° pendant 3 heures a perdu 0^g,1875 ; soit :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^6 + C^{38}H^{38}ON^2$.
Perte de poids pour 100...	11,90	12,60

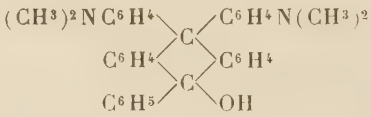
Action de l'acide sulfurique sur les bis-*p*-dialcoylaminophényl-α'α'-diphényl-αα-benzo-ββ-dihydro-αα-furfurane. Leur transformation en dérivés anthracéniques.

Les composés précédents renfermant le complexe



sont susceptibles, comme leurs homologues étudiés par MM. Haller, Guyot et Catel [1], de se transformer en dérivés anthracéniques sous l'influence de l'acide sulfurique.

Bis-p-diméthylaminophényl-9.9-phényl-10-oxy-10-dihydro-9.10-anthracène



(F. 228° nc.)

---

[1] *Loc. cit.*

Préparation. — On place dans un ballon 20^g de bis-*p*-diméthylaminophényl-$\alpha\alpha$-diphényl-$\alpha'\alpha'$-benzo-$\beta\beta'$-dihydro-$\alpha\alpha'$ furfurane (il est indifférent de prendre la forme prismes fondant à 160° ou la forme aiguilles fondant à 166°) qu'on traite par 200^{cm^3} d'acide sulfurique concentré; la dissolution s'effectue assez difficilement à froid, à chaud la liqueur s'éclaircit en prenant une teinte brun foncé. On chauffe, au bain-marie, pendant 30 minutes environ jusqu'à ce qu'une goutte de la solution mise dans l'eau donne une fluorescence bleue violette, on étend d'eau (1^l environ), on obtient une liqueur limpide de couleur orangée. On ajoute ensuite de l'ammoniaque pour neutraliser l'acide; il se dépose aussitôt un précipité blanc volumineux qui s'essore facilement. On le dissout dans un mélange de benzène et d'alcool. Par évaporation, le produit cristallise sous forme de petits prismes blancs fondant à 228°. Le rendement est de 70 pour 100 environ.

Propriétés. — Ce composé est insoluble dans l'éther et la ligroïne, peu soluble dans l'alcool, très soluble dans le benzène, le chloroforme et le sulfure de carbone. Ses solutions dans l'acide sulfurique sont colorées en jaune orangé.

Traité par l'acide chlorhydrique en solution alcoolique, il s'éthérifie avec la plus grande facilité. Il se condense avec les dialcoylanilines et peut être réduit par la poudre de zinc et l'acide acétique. Ses propriétés sont en tous points identiques à celles du composé obtenu par l'action du bromure de phénylmagnésium sur la tétraméthyldiaminodiphénylanthrone (1).

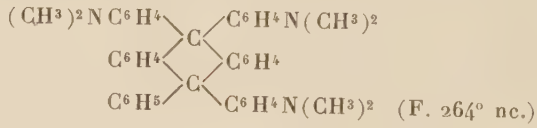
Analyses. — I. 0^g, 1960 de substance ont donné 0^g,6103 de CO^2 et 0^g, 1202 de H^2O.

(1) *Cf.* pages 77, 80.

II. $0^g,3410$ de substance ont donné 18^{cm^3} d'azote humide à 30° sous 760^{mm}; soit :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^{36}H^{34}ON^2$.
C pour 100.....	84,92	»	84,70
H pour 100.....	6,87	»	6,66
N pour 100.....	»	5,75	5,49

*Bis-*p*-diméthylaminophényl-*9.9-p*-diméthylaminodiphényl-*10.10*-dihydro-*9.10*-anthracène*



(F. 264° nc.)

Préparation. — On prend 10^g du composé ci-dessus décrit, qu'on dissout dans 200^{cm^3} d'acide acétique et l'on ajoute 20^g de diméthylaniline, on chauffe au réfrigérant ascendant pendant 2 heures, on précipite par l'eau, on neutralise par la soude et l'on essore. On lave à l'éther; on dissout dans un mélange de benzène et d'alcool. Par évaporation, il se dépose des cristaux microscopiques blancs fondant à 264°. Le rendement est de 60 pour 100 environ.

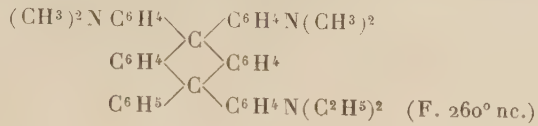
Propriétés. — Le produit obtenu est insoluble dans l'éther et la ligroïne, peu soluble dans l'alcool, soluble dans le benzène et l'acide acétique ; il se dissout dans l'acide sulfurique sans coloration.

Analyses. — I. $0^g,1485$ de substance ont donné $0^g,4680$ de CO^2 et $0^g,0935$ de H^2O.

II. $0^g,2283$ de substance ont donné 14^{cm^3} d'azote humide à 20° sous 758^{mm}; soit :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^{44}H^{43}N^3$.
C pour 100.....	85,94	»	86,13
H pour 100.....	7,05	»	7,01
N pour 100.....	»	7,00	6,85

Bis-p-*diméthylaminophényl*-9.9-p-*diéthylaminodiphényl*-10.10-*dihydro*-9.10-*anthracène*



(F. 260° nc.)

Préparation. — Ce composé se prépare d'une manière semblable en tous points à celle qui vient d'être exposée ci-dessus.

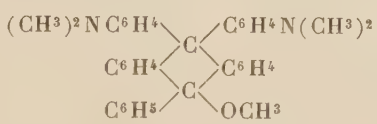
Il cristallise dans un mélange de benzène et d'alcool et fond à 260°.

Analyses. — I. $0^g,1330$ de substance ont donné $0^g,4188$ de CO^2 et $0^g,0842$ de H^2O.

II. $0^g,2163$ de substance ont donné 13^{cm^3} d'azote humide à 18° sous 732^{mm}; soit :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$C^{46}H^{47}N^3$.
C pour 100.....	85,87	»	86,11
H pour 100.....	7,09	»	7,33
N pour 100.....	»	6,68	6,55

Bis-p-*diméthylaminophényl*-9.9-*méthoxy*-10-*phényl*-10-*dihydro*-9.10-*anthracène*



(F. 175° nc.)

Préparation. — Pour préparer cet éther, il suffit de traiter une solution dans l'alcool méthylique de bis-*p*-diméthylaminophényl-9.9-oxy-10-phényl-10-dihydro-9.10-anthracène par quelques gouttes d'acide chlorhydrique à

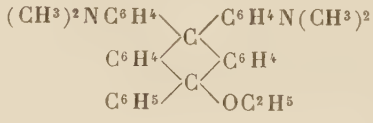
l'ébullition, on précipite ensuite par l'ammoniaque. On obtient ainsi de petits cristaux microscopiques qu'on purifie par cristallisation dans un mélange de benzène et d'alcool. Ce composé fond à 175°. Le rendement est de 90 pour 100.

Analyses. — I. $0^g,1325$ de substance ont donné $0^g,4115$ de CO^2 et $0^g,0842$ de H^2O.

II. $0^g,3582$ de substance ont donné $17^{cm^3},5$ d'azote humide à 26° sous 760^{mm}; soit :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^{37}H^{36}ON^2$.
C pour 100.....	84,71	»	84,73
H pour 100.....	7,13	»	6,87
N pour 100.....	»	5,42	5,34

*Bis-*p*-diméthylaminophényl-*9.9*-éthoxy-*10*-phényl-*10*-dihydro-*9.10*-anthracène*



(F. 170° nc.)

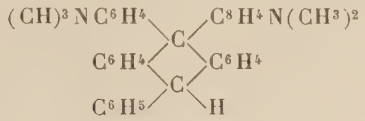
Préparation. — Ce composé se prépare comme le dérivé précédent. Cristallisé dans un mélange de benzène et d'alcool, il donne des paillettes fondant à 170°.

Analyses. — I. $0^g,1340$ de substance ont donné $0^g,4160$ de CO^2 et $0^g,0870$ de H^2O.

II. $0^g,3460$ de substance ont donné 16^{cm^3} d'azote humide à 24° sous 755^{mm}; soit :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^{38}H^{38}ON^2$.
C pour 100.....	84,68	»	84,76
H pour 100.....	7,28	»	7,06
N pour 100.....	»	5,15	5,20

Bis-p-*diméthylaminophényl*-9.9-*phényl*-10-*dihydro*-9.10-*anthracène*



(F. 283° nc.)

Préparation. — Ce composé se prépare en réduisant par la poudre de zinc et l'acide acétique le bis-*p*-diméthylaminophényl-9.9-oxy-10-phényl-10-dihydro-9.10-anthracène.

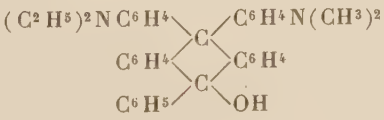
Cristallisé dans un mélange de benzène et d'alcool, il fond à 283°.

Analyses. — I. $0^g,1250$ de substance ont donné $0^g,4010$ de CO^2 et $0^g,0780$ de H^2O.

II. $0^g,3270$ de substance ont donné 17^{cm^3} d'azote humide à 24° sous 756^{mm}; soit :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$C^{36}H^{34}N^2$.
C pour 100.....	87,49	»	87,45
H pour 100.....	7,00	»	6,88
N pour 100.....	»	5,83	5,66

p-*diéthylamino*-p-*diméthylamino-diphényl*-9.9-*oxy*-10-*phényl*-10-*dihydro*-9.10-*anthracène*



(F. 214° nc.)

Préparation. — Ce composé se prépare comme il a été indiqué plus haut pour son homologue. La condensation s'effectue cependant plus difficilement : on retrouve, même après 2 heures de chauffe au bain-marie, une cer-

taine quantité du composé primitif non attaqué. Pour séparer, on traite par l'éther, on filtre et l'on dissout le résidu dans un mélange de benzène et d'alcool, on obtient ainsi de petits cristaux fondant à 220°; le rendement est loin d'être aussi bon que pour les composés symétriques, il est de 40 pour 100 environ. Ce composé est soluble dans le benzène, moins soluble dans l'éther et l'alcool.

Analyses. — I. $0^g,1863$ de substance ont donné $0^g,5758$ de CO^2 et $0^g,1220$ de H^2O.

II. $0^g,2472$ de substance ont donné $11^{cm^3},8$ d'azote humide à 18° sous 756^{mm}; soit :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$C^{38}H^{38}ON^2$.
C pour 100.....	84,29	»	84,75
H pour 100.....	7,34	»	7,06
N pour 100.....	»	5,49	5,20

CHAPITRE II.

Action du bromure de phénylmagnésium sur le *p*-diméthylamino-*o*-benzoylbenzoate de méthyle (deuxième forme).

Préparation du p-*diméthylamino*-o-*benzoylbenzoate de méthyle (deuxième forme).*

On prépare la deuxième forme du *p*-diméthylamino-*o*-benzoylbenzoate de méthyle par une méthode analogue à celle décrite par M. H. Meyer [1] pour le benzoylbenzoate de méthyle [2].

A cet effet, on introduit 20^g d'acide *p*-diméthylamino-*o*-benzoylbenzoïque pur et sec dans un ballon à distiller, dont la tubulure est reliée à une trompe à vide, on ajoute 50^g de sulfure de carbone pur et sec, puis 20^g de chlorure de thionyle dilué dans 50^g de sulfure de carbone. On fait le vide en chauffant légèrement au bain-marie. Lorsque l'acide sulfureux a été chassé, il reste une huile orangée sur laquelle on verse de l'alcool méthylique absolu. On agite, on obtient une solution qu'on décante; on ajoute ensuite une solution concentrée froide de carbonate de sodium, jusqu'à réaction faiblement alcaline. Le *p*-diméthylamino-*o*-benzoylbenzoate de méthyle se précipite en feuillets qu'on fait recristalliser dans l'alcool méthylique bouillant. On obtient ainsi de larges feuillets soyeux, onctueux au toucher, très peu solubles dans l'éther, très

(1) Meyer, *Mon. für Chemie*, t. XXV, 1904, p. 475.

(2) Nous remercions bien vivement M. Guyot des conseils qu'il nous a donnés et qui nous ont permis de mener à bien cette préparation.

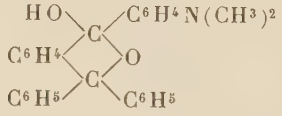
solubles dans le benzène bouillant, fondant à 116°. Ce point de fusion est très voisin de celui de l'éther ordinaire (118°); cependant le *p*-diméthylamino-*o*-benzoylbenzoate de méthyle que l'on obtient par la méthode de Meyer diffère du premier par sa solubilité dans l'alcool et dans l'éther, et aussi par sa forme cristalline. Le mélange de ces deux éthers fond d'ailleurs au-dessous de 95°.

Analyses. — I. $0^g,1870$ de substance ont donné $0^g,4935$ de CO^2 et $0^g,1010$ de H^2O.

II. $0^g,3550$ de substance ont donné $15^{cm^3},5$ d'azote humide à 25° sous 752^{mm}; soit :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$C^{17}H^{11}O^3N$.
C pour 100	71,97	»	72,08
H pour 100	6,06	»	6,00
N pour 100	»	4,82	4,95

Action du bromure de phénylmagnésium p-diméthylaminophényl-α-oxy-α-diphényl-α'α'-benzo-ββ'-dihydro-αα'-furfurane



(F. 194° nc.)

Nous avons soumis à l'action du bromure de phénylmagnésium, la deuxième forme du diméthylaminobenzoy benzoate de méthyle, en variant, d'une façon méthodique, les conditions d'expériences; toutefois, ce dernier composé étant tout à fait insoluble dans l'éther, nous avons dû toujours opérer en solution éthérobenzénique. Nous avons procédé de deux manières différentes : soit en faisant tomber goutte à goutte une solution éthérobenzénique de bromure de phénylmagnésium ($\frac{3}{10}$ de mo-

lécule) dans une solution benzénique de *p*-diméthylamino-*o*-benzoylbenzoate de méthyle ($\frac{1}{10}$ de molécule), soit en faisant l'inverse. Dans les deux cas, nous avons constaté la formation du même carbinol (F. 194°) déjà obtenu par nous dans l'action du bromure de phénylmagnésium sur la première forme du diméthylaminobenzoylbenzoate de méthyle (F. 118°).

Les rendements sont d'ailleurs assez mauvais. Ils ne dépassent pas en général 10 à 15 pour 100. Il reste une très forte proportion de résines inscristallisables, même après entraînement à la vapeur d'eau et séparation du diphényle qui se forme en assez grande quantité. Nous avons identifié les deux composés (F.194°) par l'étude de leurs propriétés [1] et la formation de certains de leurs dérivés. En particulier, nous avons condensé avec la diméthylaniline le produit obtenu dans la préparation indiquée ci-dessus, et nous avons obtenu le bis-*p*-diméthylaminophényl-$\alpha\alpha$-diphényl-$\alpha'\alpha'$-benzo-$\beta\beta'$-dihydro-$\alpha\alpha'$-furfurane (F. 160°), identique à celui dont nous avons donné la préparation dans le Chapitre I.

Les résultats que nous venons d'exposer semblent être tout à fait en désaccord avec les prévisions théoriques : nous avons déjà montré, dans l'Introduction de ce travail [2], qu'on pouvait les interpréter de deux façons différentes. On peut admettre que la première action du bromure de phénylmagnésium a pour effet de provoquer le passage d'une forme d'éther à l'autre. Il y aurait là un phénomène analogue à celui qui doit se produire dans l'action de l'un quelconque des deux chlorures de l'acide benzoylbenzoïque sur la diméthylaniline.

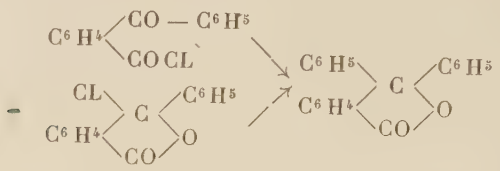
On sait, en effet, que cette action conduit toujours au diphénylphtalide, sans qu'il soit possible de mettre en

---

(1) Le mélange de ces deux composés fond également à 194°.

(2) *Cf.* p. 25.

évidence la formation du dibenzoylbenzène



On peut encore admettre qu'il se forme du *p*-diméthylaminodibenzoylbenzène en même temps que du diméthylaminodiphénylphtalide, dans la première action du bromure de phénylmagnésium sur le *p*-diméthylamino-*o*-benzoylbenzoate de méthyle, ainsi que le fait a été établi, pour les éthers méthyliques de l'acide *o*-benzoylbenzoïque par MM. Guyot et Catel (1). Or l'action ultérieure du bromure de phénylmagnésium sur le *p*-diméthylaminodibenzoylbenzène ainsi formé tout d'abord conduit bien, comme nous l'avons déjà exposé, au carbinol (F. 194°). D'autre part, l'action de cet organomagnésien sur le *p*-diméthylaminodiphénylphtalide est tout à fait incomplète, ainsi qu'il résulte de nos recherches, et donne surtout des matières goudronneuses incristallisables. Ce dernier fait expliquerait également le mauvais rendement que nous avons obtenu.

Analyses. — I. $0^g,1485$ de substance ont donné $0^g,4490$ de CO^2 et $0,0820$ de H^2O.

II. $0^g,2760$ de substance ont donné $7^{cm^3},8$ d'azote humide à 23° sous 753^{mm}; soit :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^{28}H^{25}O^2N$.
C pour 100	82,47	»	82,55
H pour 100	6,19	»	6,14
N pour 100	»	3,15	3,44

(1) Guyot et Catel, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXXV, 1906, p. 554, pour la première forme de l'éther; et pour la seconde forme, d'après une communication particulière inédite de M. Guyot.

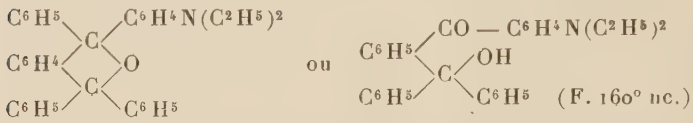
CHAPITRE III.

Action du bromure de phénylmagnésium sur le *p*-diéthylamino-*o*-benzoylbenzoate de méthyle obtenu par éthérification directe et fondant à 108°.

Il était intéressant de soumettre à l'action du bromure de phénylmagnésium les éthers méthyliques de l'acide *p*-diéthylamino-*o*-benzoylbenzoïque, non seulement pour savoir si les composés ainsi obtenus présenteraient les mêmes propriétés que leurs homologues de la série diméthylaminée, mais encore, comme nous avons déjà eu l'occasion de le montrer, pour pouvoir fixer d'une manière certaine la constitution même de certains de ces dérivés.

Les produits que nous avons obtenus dans la série diéthylaminée sont, par leurs propriétés, tout à fait analogues à ceux de la série diméthylaminée. Toutefois, l'éther éthylique du *p*-diéthylaminophényl-α-oxy-α-diphényl-α′α′-benzo-ββ′-dihydro-αα′-furfurane se forme avec une bien plus grande facilité que son homologue diméthylaminé. Il présente d'ailleurs un point de fusion plus bas que celui de l'éther méthylique, alors que dans la série diméthylaminée le contraire se présente. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce fait.

p-DIÉTHYLAMINOPHÉNYL-α-OXY-α-DIPHÉNYL-α′α′-BENZO-ββ′-DIHYDRO-αα′-FURFURANE
[OU *o*-(*p*-DIÉTHYLAMINO)BENZOYL-TRIPHÉNYLCARBINOL]



Préparation. — Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, on introduit une solution de bromure de phénylmagnésium dans $1^{l},5$ d'éther anhydre, préparée à partir de $7^{g},5$ de magnésium ($\frac{3}{10}$ de molécule). On fait tomber, peu à peu, 31^{g} ($\frac{1}{10}$ de molécule) de *p*-diéthylamino-*o*-benzoylbenzoate de méthyle réduit en poudre fine. On achève la réaction en chauffant 2 heures au bain-marie. On laisse ensuite reposer 24 heures; puis on décompose le produit par l'eau, on ajoute de l'acide acétique (en quantité insuffisante pour dissoudre toute la magnésie formée) et l'on essore le produit solide qui reste dans le ballon [1].

1° *Produit solide.* — Ce produit solide est desséché à l'étuve à 110°, lavé à l'éther et extrait au benzène bouillant. La solution benzénique, séchée sur du carbonate de sodium, puis concentrée, donne, par addition ménagée de ligroïne, de petits cristaux d'un composé jaune fondant à 158°.

2° *Solution éthérée.* — La solution éthérée provenant de la réaction est séparée de la couche aqueuse, puis séchée sur du carbonate de sodium, concentrée et placée dans un cristallisoir; par évaporation, on obtient du diphényle et une petite quantité d'une huile rouge incristallisable.

---

[1] Lorsque l'on dissout en totalité la magnésie, la séparation est beaucoup plus difficile à faire.

La solution éthérée provenant du lavage du produit solide, traitée de la même façon, donne également du diphényle et une très petite quantité d'une huile brune incristallisable, même après entraînement du diphényle à la vapeur d'eau. En pratique, on peut donc se borner au traitement du produit solide.

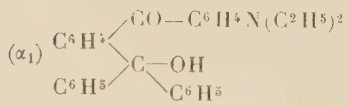
Dans cette préparation, il faut éviter avec soin, lors de la purification du produit solide, de faire bouillir celui-ci avec l'alcool éthylique. Si l'on opérait ainsi, on obtiendrait une quantité notable de l'éther éthylique du carbinol; ce composé se formant dans ces conditions, comme nous le verrons plus loin, avec la plus grande facilité. Le rendement, qui est d'environ 60 pour 100, serait alors abaissé dans de fortes proportions.

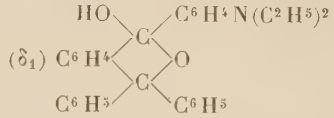
Propriétés. — Le corps qu'on recueille comme produit brut, par le traitement indiqué ci-dessus, est déjà très pur; on peut le faire cristalliser une seconde fois dans le benzène bouillant additionné de ligroïne ou encore en le précipitant à froid de sa solution benzénique par l'alcool, on obtient ainsi des prismes fondant à 160°.

Ce composé est très soluble dans le benzène, légèrement soluble dans l'éther, assez peu soluble dans l'alcool éthylique, insoluble dans la ligroïne.

Ses propriétés chimiques sont les suivantes : chauffé avec de l'alcool méthylique et quelques gouttes d'acide chlorhydrique, il entre en solution; si l'on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque, il se dépose de petits cristaux fondant à 135°. Avec de l'alcool éthylique, il n'y a même pas besoin d'ajouter d'acide, l'ébullition prolongée pendant 15 minutes environ suffit pour obtenir un composé différent qui se dépose par refroidissement en très fines paillettes brillantes et qui fond à 118°. Il y a eu, dans ces deux cas, éthérification.

Toutes ces propriétés montrent que nous avons obtenu, dans la préparation ci-dessus indiquée, l'homologue diéthylaminé du carbinol (F. 194°) dont nous avons déjà fait l'étude dans la première Partie de ce travail. Comme celui-ci, il se combine avec les dialcoylanilines; traité par l'amalgame de sodium, il est réduit et transformé en un hydrol. Il donne des chloroplatinates de couleur rouge. Il réagit sur la phényldrazine et l'hydroxylamine. Ce composé se comporte donc, lui aussi, comme s'il possédait deux formes tautomères représentées par les deux formules suivantes :





Analyses. — I. $0^g,1530$ de substance ont donné $0^g,4630$ de CO^2 et $0^g,0915$ de H^2O.

II. $0^g,1835$ de substance ont donné $0^g,5551$ de CO^2 et $0^g,1085$ de H^2O.

III. $0^g,2255$ de substance ont donné $6^{cm^3},5$ d'azote humide à 19° sous 762^{mm}; soit :

	Trouvé.			Calculé pour
	I.	II.	III.	$C^{30}H^{29}O^2N$.
C pour 100.....	82,44	82,53	»	82,76
H pour 100.....	6,70	6,63	»	6,66
N pour 100.....	»	»	3,30	3,21

Éther méthylique.

Préparation. — On chauffe 25^{cm^3} d'alcool méthylique absolu contenant en supension 3^g du carbinol; on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on maintient l'ébullition un instant, puis on neutralise par l'ammoniaque. Il se dépose, par refrodissement, de petits

prismes fondant à 138°-139°; le rendement est théorique.

Propriétés. — Ce corps est très soluble dans le benzène, moins soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans la ligroïne. En le dissolvant dans l'alcool éthylique absolu bouillant, on obtient, par refroidissement, un composé fondant à 118° qui est l'éther éthylique du carbinol.

Analyse. — $0^g,2087$ de substance ont donné $0^g,6390$ de CO^2 et $0^g,1300$ de H^2O; soit :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{31}H^{31}O^2N$.
C pour 100	82,56	82,85
H pour 100	6,77	6,91
N pour 100	»	3,11

Éther éthylique.

Préparation. — Ce composé s'obtient comme le précédent en portant à l'ébullition de l'alcool éthylique absolu contenant en suspension le carbinol. Il n'est même pas nécessaire d'ajouter de l'acide chlorhydrique; par ébullition prolongée, le carbinol se dissout peu à peu. Lorsque la dissolution est totale, on laisse refroidir; il se dépose de longues aiguilles blanches fondant à 118° qui constituent l'éther éthylique du carbinol.

Propriétés. — Ce composé est très soluble dans l'éther, assez soluble dans les alcools éthylique et méthylique (les solutions dans ce dernier solvant, portées quelques instants à l'ébullition, laissent par refroidissement déposer l'éther méthylique du carbinol); il réagit sur l'hydroxylamine et donne avec ce réactif le même dérivé que le carbinol lui-même.

Comme son homologue de la série diméthylaminée, il ne peut être réduit par l'amalgame de sodium, mais est saponifié très facilement par l'acide sulfurique concentré.

Analyses. — I. $0^g,1172$ de substance ont donné $0^g,3560$ de CO^2 et $0^g,0786$ de H^2O.

II. $0^g,1765$ de substance ont donné $0^g,5350$ de CO^2 et $0^g,1130$ de H^2O.

III. $0^g,2094$ de substance ont donné 6^{cm^3} d'azote humide à 22° sous 758^{mm}; soit :

	Trouvé.			Calculé pour
	I.	II.	III.	$C^{32}H^{33}O^2N$.
C pour 100.....	82,85	82,66	»	82,90
H pour 100.....	7,41	7,18	»	7,12
N pour 100.....	»	»	3,23	3,02

Analyse d'un chloroplatinate. — $0^g,896$ de substance ont donné $0^g,130$ de Pt; soit :

	Trouvé.	Calculé pour $(C^{31}H^{33}O^2N)^2PtCl^6H^2$.
Pt pour 100.....	14,53	14,58

Action de l'hydroxylamine.

On procède, comme nous l'avons déjà indiqué, en chauffant en solution alcoolique le carbinol avec du chlorhydrate d'hydroxylamine additionné d'acétate de sodium en excès; par ébullition prolongée, la solution laisse déposer de petits cristaux dont la quantité augmente par refroidissement. On essore, on obtient ainsi de petits prismes fondant à partir de 170°, en se décomposant, et dont le point de fusion instantané est de 205°. Les analyses suivantes ont été faites.

Analyses. — I. $0^g,1806$ de substance ont donné $0^g,5288$ de CO^2 et $0^g,1115$ de H^2O.

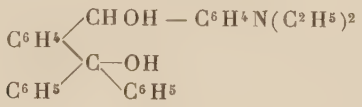
II. $0^g,1825$ de substance ont donné 10^{cm^3} d'azote à 21° sous 757^{mm}.

III. $0^g,1995$ de substance ont donné $11^{cm^3},7$ d'azote humide à 20° sous 754^{mm}; soit :

	Trouvé.			Calculé pour
	I.	II.	III.	$C^{30}H^{30}O^2N^2$.
C pour 100 ...	79,92	»	»	80,00
H pour 100 ...	6,92	»	»	6,66
N pour 100 ...	»	6,15	6,15	6,22

Réduction par l'amalgame de sodium du *p*-diéthylaminophényl-α-oxy-α-diphényl-α'α'-benzo-ββ'-dihydro-αα'-furfurane.

o-(p-*paradiéthylamino*)*oxybenzyl-triphénylcarbinol*



(F. 140° nc.)

Le *p*-diéthylaminophényl-α-oxy-α-diphényl-α'α'-benzo-ββ'-dihydro-αα'-furfurane peut, sous l'influence de l'amalgame de sodium, fixer 2^{at} d'hydrogène en donnant un composé dont les propriétés sont en tous points semblables à celles de son homologue de la série diméthylaminée.

Préparation. — On opère comme il a été indiqué dans le Chapitre premier, en chauffant, pendant 24 heures, 30^g de carbinol, 1500^{cm^3} d'alcool éthylique et 200^g d'amalgame de sodium. Au bout de ce temps, on concentre la solution alcoolique et l'on précipite par l'eau. On essore, on lave à plusieurs reprises, et l'on dissout le produit solide dans l'éther. On ajoute avec précaution de la ligroïne; par évaporation, il se dépose de longues aiguilles dont le point de fusion est 140°; le rendement est théorique. Ce composé est soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans la ligroïne.

Analyses. — I. $0^g,1580$ de substance ont donné $0^g,4760$ de CO^2 et $0^g,0970$ de H^2O.

II. $0^g,2780$ de substance ont donné $7^{cm^3},7$ d'azote à 18° sous 760^{mm}; soit :

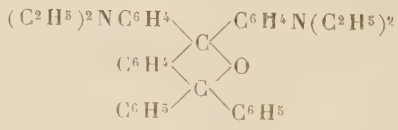
	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$C^{31}H^{31}O^2N$.
C pour 100	82,34	»	82,38
H pour 100	6,89	»	7,09
N pour 100	»	3,18	3,20

Condensation du *p*-diéthylaminophényl-α-oxy-α-diphényl-α'α'-benzo-ββ'-dihydro-αα'-furfurane avec les dialcoylanilines.

Comme son homologue de la série diméthylaminée, le *p*-diéthylaminophényl-α-oxy-α-diphényl-α'α'-benzo-ββ'-dihydro-αα'-furfurane est susceptible de se combiner avec une molécule de dialcoylaniline pour donner, par élimination d'une molécule d'eau, un composé tétraalcoyldiaminé.

Le produit de condensation avec la diméthylaniline est plus particulièrement intéressant, parce que son étude permet, ainsi que nous l'avons montré, d'établir la formule de constitution de ces dérivés.

Bis-p-*diéthylaminophényl-αα-diphényl-αα'-benzo-ββ'-dihydro-αα'-furfurane*



(F. 163° nc.)

Préparation. — On chauffe, à l'ébullition, pendant 30 minutes, 30^g de *p*-diéthylaminophényl-α-oxy-α-diphényl-α'α'-benzo-ββ'-dihydro-αα'-furfurane, en solution dans 300^g d'acide acétique avec 30^g de diméthyl-

aniline. On précipite par l'eau, on essore. La poudre blanche ainsi recueillie est lavée à l'alcool, puis dissoute dans un mélange de benzène et d'alcool bouillant; on obtient, par refroidissement, de fines aiguilles blanches fondant à 163°. Le rendement en produit pur est de 75 pour 100 environ.

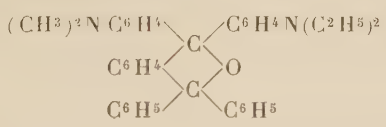
Propriétés. — Ce composé est soluble dans l'acétone, légèrement soluble dans l'éther, très soluble dans le benzène, très peu soluble dans l'alcool, et insoluble dans la ligroïne. Il présente toutes les propriétés de son homologue diméthylaminé.

Analyses. — I. $0^g,1565$ de matière ont donné $0^g,4855$ de CO^2 et $0^g,1060$ de H^2O.

II. $0^g,2570$ de matière ont donné $11^{cm^3},2$ d'azote humide à 18° sous 756^{mm}; soit

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$C^{40}H^{42}ON^2$.
C pour 100.....	84,61	»	84,80
H pour 100	7,59	»	7,42
N pour 100	»	5,00	4,94

p-diéthylamino-p-diméthylamino-diphényl-αα-diphényl-α'α'-benzo-ββ'-dihydro-αα'-furfurane



(F. 150° nc.)

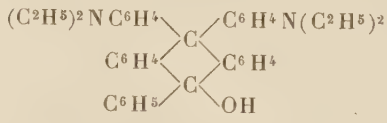
Préparation. — On chauffe à l'ébullition, pendant 30 minutes, 30^g de *p*-diéthylaminophényl-α-oxy-α-diphényl-α'α'-benzo-ββ'-dihydro-αα'-furfurane en solution dans 300^g d'acide acétique avec 30^g de diéthylaniline. On précipite par l'eau, on essore. La poudre blanche qui reste sur l'essoreuse est dissoute dans l'éther; il se dépose, par

évaporation et addition d'alcool, un produit cristallisé en fines aiguilles blanches fondant à 150°. Le résidu est dissous dans le benzène bouillant; par addition d'alcool, il se dépose un corps fondant à 80°.

Les deux produits ainsi obtenus sont identiques comme composition, point de fusion et propriétés avec les dérivés préparés par condensation du carbinol homologue diméthylaminé avec la diéthylaniline. Ce résultat, comme nous l'avons montré, justifie la formule benzodihydrofurfuranique donnée à ces composés.

*Action de l'acide sulfurique sur le bis-*p*-diéthylaminophényl-αα-diphényl-α'α'-benzo-ββ'-dihydro-αα'-furfurane.*

*Bis-*p*-diéthylaminophényl-*9.9*-oxy-*10*-phényl-*10*-dihydro-*9.10*-anthracène*



(F. 225° nc.)

Préparation. — On chauffe au bain-marie, pendant 2 heures, le bis-*p*-diéthylaminophényl-αα-diphényl-α'α'-benzo-ββ'-dihydro-αα'-furfurane avec un excès d'acide sulfurique concentré (100$^{cm^3}$ de SO^4H^2 pour 15^g du composé). Après refroidissement, on étend d'eau (ce qui donne une solution jaune), puis on neutralise par l'ammoniaque, on essore et l'on dissout la poudre blanche ainsi recueillie, dans un mélange bouillant de benzène et d'alcool. Par refroidissement, il se dépose des petits cristaux blancs fondant à 225°; le rendement est de 65 pour 100 environ. Ce composé est très soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans la ligroïne; ses solutions dans l'acide sulfurique sont colorées en jaune orangé.

Analyses. — I. $0^g,1580$ de substance ont donné $0^g,4905$ de CO^2 et $0^g,1065$ de H^2O.

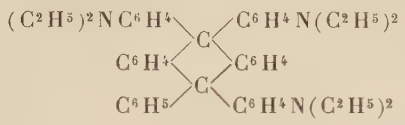
II. $0^g,2855$ de substance ont donné 13^{cm^3} d'azote humide à 19° sous 756^{mm}; soit :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$C^{40}H^{42}ON^2$.
C pour 100.....	84,67	»	84,80
H pour 100	7,56	»	7,42
N pour 100	»	5,20	4,94

*Condensation du bis-*p*-diéthylaminophényl-*9.9*-oxy-*10*-phényl-*10*-dihydro-*9.10*-anthracène avec les dialcoylanilines.*

Comme son homologue de la série diméthylaminée, le composé précédent est susceptible de se condenser, par perte d'une molécule d'eau, avec les dialcoylanilines. Ici encore, on peut prévoir plusieurs isomères en condensant les dérivés de la série diéthylaminée avec la diméthylaniline et réciproquement.

*Bis-*p*-diméthylaminophényl-*9.9*-*p*-diéthylaminodiphényl-*10.10*-dihydro-*9.10*-anthracène*



(F. 258° nc.)

Préparation. — On chauffe 5^g de bis-*p*-diéthylaminophényl-9.9-oxy-10-phényl-10-dihydro-9.10-anthracène, en solution dans 250^{cm^3} d'acide acétique, avec 5^g de diéthylaniline, on précipite par l'eau, on essore, on lave à l'alcool froid et l'on dessèche sur assiette poreuse. On reprend la poudre blanche ainsi obtenue, par un mélange

bouillant de benzène et d'alcool; par refroidissement, il se dépose de petites aiguilles blanches fondant à 258°; le rendement est de 60 pour 100 environ.

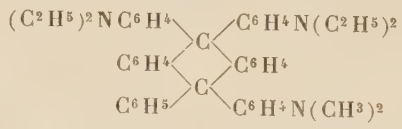
Ce composé est soluble dans le benzène et l'acide acétique, beaucoup moins soluble dans l'alcool et l'éther. Il se dissout dans l'acide sulfurique sans coloration.

Analyses. — I. $0^g,1212$ de substance ont donné $0^g,3815$ de CO^2 et $0^g,0865$ de H^2O.

II. $0^g,2184$ de substance ont donné $11^{cm^3},5$ d'azote humide à 19° sous 756^{mm}; soit :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^{50}H^{55}N^3$.
C pour 100.....	85,87	»	86,09
H pour 100	7,93	»	7,89
N pour 100	»	6,01	6,01

Bis-p-*diéthyldiaminodiphényl*-9.9-p-*diméthylaminodiphényl*-10.10-*dihydro*-9.10-*anthracène*



(F. 220° nc.)

Préparation. — Ce composé se prépare comme les précédents. Cristallisé dans un mélange de benzène et d'alcool, il fond à 220°.

Analyses. — I. $0^g,1570$ de substance ont donné $0^g,4948$ de CO^2 et $0^g,1097$ de H^2O.

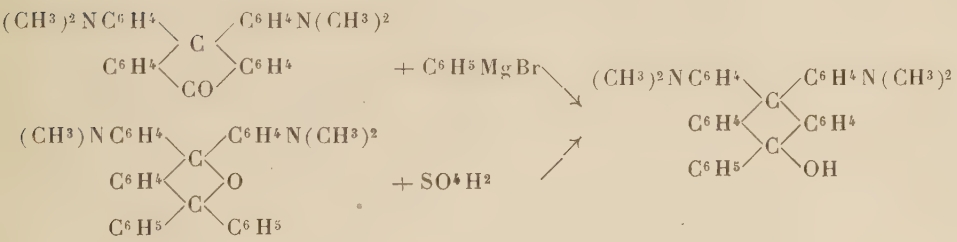
II. $0^g,2685$ de substance ont donné $15^{cm^3},5$ d'azote humide à 22° sous 756^{mm}; soit :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^{48}H^{51}N^3$.
C pour 100.....	85,95	»	86,09
H pour 100	7,84	»	7,62
N pour 100	»	6,50	6,28

DEUXIÈME PARTIE.

ACTION DU BROMURE DE PHÉNYLMAGNÉSIUM SUR LA TÉTRAMÉTHYLDIAMINODIPHÉNYLANTHRONE.

Nous avons été conduit à faire l'étude de l'action du bromure de phénylmagnésium sur la tétraméthyldiamino-diphényl-anthrone afin d'établir, d'une manière certaine, la constitution des dérivés anthracéniques obtenus par l'action de l'acide sulfurique sur les tétraalcoyldiamino-tétraphényl-benzodihydrofurfurane et, par suite, la constitution de ces derniers composés eux-mêmes [1].



L'expérience s'est montrée tout à fait conforme à nos prévisions : nous avons obtenu, avec un rendement de 80 pour 100, un composé en tous points identique à celui que nous avons préparé par la condensation anthracénique des dérivés benzofurfuraniques tétraalcoyldiaminés.

---

(1) *Cf.* pages 55-60.

Préparation de la tétraméthyldiaminodiphénylanthrone.

Cette cétone a été découverte par MM. Haller et Guyot [1], qui l'obtinrent par l'action de la diméthylaniline sur le chlorure d'anthraquinone en présence du chlorure d'aluminium. Depuis, M. Padova [2] a préparé ce composé par l'action de la diméthylaniline sur l'anthraquinone, en présence de chlorure d'aluminium. C'est ce dernier procédé, beaucoup plus simple que le premier, puisqu'il n'exige pas la préparation difficile du chlorure d'anthraquinone, que nous avons adopté. Nous avons suivi la marche indiquée dans la thèse de M. Padova, toutefois nous avons opéré en présence d'un grand excès de diméthylaniline (400^g pour 40^g d'anthraquinone); de cette manière, il se forme fort peu de diméthylaminophényloxanthranol. D'ailleurs, lorsqu'on a seulement eu vue la préparation de la tétraméthyldiaminodiphénylanthrone, il est facile de simplifier la méthode de purification assez compliquée indiquée par M. Padova. Il suffit de dissoudre le produit brut de la réaction dans l'acide acétique et de chauffer cette solution avec un excès de diméthylaniline; dans ces conditions, le diméthylaminophényloxanthranol se transforme facilement, ainsi qu'on pouvait le prévoir, en tétraméthyldiaminodiphénylanthrone. On maintient la solution acétique à l'ébullition pendant 30 minutes environ, puis on précipite par l'eau, on essore, on lave à l'alcool, et l'on reprend, par le chloroforme bouillant, la partie solide restée sur l'essoreuse. La solution chloroformique est précipitée par l'alcool à l'ébullition. On obtient la cétone sous

---

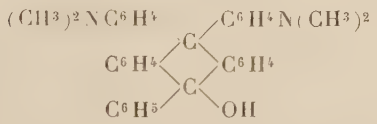
(1) Haller et Guyot, *Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 535. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXIX, p. 459.

(2) Padova, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*. Paris, 1910, p. 75.

forme de paillettes jaunes fondant à 178°. Le produit est très pur de premier jet, il peut d'ailleurs être purifié une nouvelle fois par cristallisation dans le benzène. Le rendement dépasse 60 pour 100.

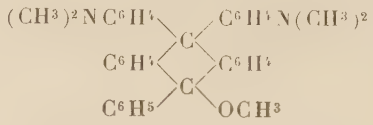
Action du bromure de phénylmagnésium.

Bis-p-*diméthylaminophényl*-99-*oxy*-10-*phényl*-10-*dihydro*-9-10-*anthracène*



Préparation. — Dans un ballon, muni d'un réfrigérant ascendant et d'un tube à brome, on place une solution benzénique de 16g de tétraméthyldiaminodiphénylanthrone. On porte à l'ébullition, puis on fait tomber par le tube à brome, assez rapidement, une solution éthérée de bromure de phénylmagnésium préparée à partir de 1g de magnésium. Le liquide change de couleur, de jaune il devient rouge, mais il ne se fait aucun précipité. On maintient à l'ébullition 30 minutes, puis on traite par la glace et l'acide acétique dilué à la matière ordinaire. On sépare à la boule à décanter la solution éthéro-benzénique, on lave celle-ci à la soude diluée, puis à l'eau, on la sèche sur du carbonate de sodium et, après concentration, on la précipite par la ligroïne. On obtient ainsi des cristaux très fins d'une couleur vert sale. On les purifie par dissolution dans le benzène et précipitation par l'alcool; on obtient de la sorte des paillettes blanches fondant à 230° (le mélange avec le composé obtenu par l'autre procédé fond également à 230°). Le rendement est de 80 pour 100 environ.

Propriétés. — Ce composé est légèrement soluble dans l'éther et l'acétone, très soluble dans le chloroforme et le benzène; il est insoluble dans la ligroïne et très peu soluble dans l'alcool. Si on le traite par l'alcool méthylique additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique en maintenant l'ébullition quelques minutes, on obtient, après précipitation par l'ammoniaque, l'éther méthylique



Celui-ci cristallisé dans un mélange de benzène et d'alcool méthylique, donne des petites paillettes blanches fondant à 175°, identiques à celles obtenues en partant des dérivés benzodihydrofurfuraniques.

Enfin, les composés obtenus par condensation avec la diéthylaniline et la diméthylaniline sont également identiques à ceux déjà décrits précédemment. Ce résultat justifie la formule que nous avons adoptée pour les tétraalcoyldiamino-tétraphényl benzo-dihydrofurfurane.

Analyses. — I. $0^g,1450$ de substance ont donné $0^g,4485$ de CO^2 et $0^g,0880$ de H^2O.

II. $0^g,3250$ de substance ont donné $16^{cm^3},5$ d'azote humide à 26° sous 762^{mm}; soit :

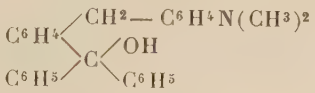
	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$C^{36}H^{34}ON^2$.
C pour 100.....	84,36	»	84,58
H pour 100	6,80	»	6,66
N pour 100	»	5,65	5,49

TROISIÈME PARTIE.

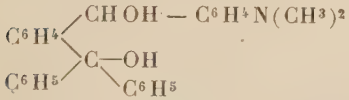
ACTION DU BROMURE DE PHÉNYLMAGNÉSIUM SUR LES ÉTHERS MÉTHYLIQUES DES ACIDES *p*-DIALCOYLAMINO-*o*-BENZYLBENZOIQUES.

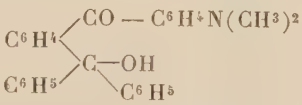
Nous avons entrepris cette nouvelle série de recherches dans l'espoir d'arriver à préparer, par un procédé permettant de leur attribuer une constitution certaine, quelques isomères des dérivés obtenus par nous dans la première Partie de notre travail.

L'action du bromure de phénylmagnésium sur l'éther méthylique de l'acide *p*-diméthylamino-*o*-benzylbenzoïque peut, en effet, donner, suivant la théorie, l'*o*-(*p*-diméthylamino)benzyl-triphénylcarbinol



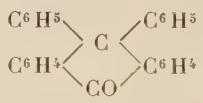
lequel, par oxydation, peut, à son tour, fournir soit le *o*-(*p*-diméthylamino)oxybenzyl-triphénylcarbinol, soit l'*o*-(*p*-diméthylamino)benzoyl-triphénylcarbinol





Les résultats auxquels nous sommes arrivé ont, ainsi que nous avons déjà eu l'occasion de l'indiquer, tout à fait justifié nos prévisions.

Déjà Tcherniac [1], en faisant réagir le bromure de phénylmagnésium sur le benzylbenzoate de méthyle, avait préparé l'*o*-benzyl-triphénylcarbinol qui, traité par l'acide sulfurique, peut être condensé en diphényldihydroanthracène dissymétrique. Ce dernier composé, oxydé par le bichromate de soude et l'acide acétique, avait donné le corps suivant



qui, dans le Mémoire, est appelé à tort *diphénylanthranol* et qui est la diphénylanthrone de MM. Haller et Guyot [2]. Tcherniac n'a pas étudié l'action de l'*o*-benzyl-triphénylcarbinol sur la diméthylaniline.

Nous avons obtenu, dans l'action du bromure de phénylmagnésium sur le *p*-diméthylamino-*o*-benzylbenzoate de méthyle, l'*o*-(*p*-diméthylamino)benzyl-triphénylcarbinol, mais à côté, nous avons trouvé, en proportion presque égale, l'*o*-(diméthylamino)benzylbenzo-pinacone, dont les propriétés rappellent celles de la benzopinacone.

Au contraire l'action du bromure de phénylmagnésium sur le *p*-diéthylamino-*o*-benzylbenzoate de méthyle nous a donné uniquement l'*o*-(*p*-diéthylamino)benzyl-triphénylcarbinol.

Toutes nos tentatives pour transformer ces carbinols en dérivés anthracéniques ont échoué.

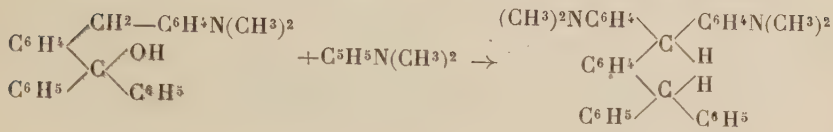
Nous avons étudié l'action des dialcoylanilines en solution acétique sur ces composés, et montré qu'il se produit

---

(1) Tcherniac, *Thèse de Doctorat, Université de Grenoble.*

(2) Haller et Guyot, *Bull. Soc. chim.* t. XVII, 1897, p. 873.

dans cette condensation une transposition moléculaire :



Nous diviserons cette seconde Partie en deux Chapitres : le Chapitre premier, relatif à l'action du bromure de phénylmagnésium sur le *p*-diméthylamino-*o*-benzylbenzoate de méthyle ; le Chapitre second, concernant l'action de ce même organomagnésien sur l'éther homologue diéthylaminé.

CHAPITRE I.

Action du bromure de phénylmagnésium sur le *p*-diméthylamino-*o*-benzylbenzoate de méthyle.

Le *p*-diméthylamino-*o*-benzylbenzoate de méthyle étant très soluble dans l'éther, son action sur le bromure de phénylmagnésium est expérimentalement plus facile à réaliser que celle du *p*-diméthylamino-*o*-benzoylbenzoate de méthyle. Nous avons opéré de la manière suivante :

Préparation. — Dans un ballon de 3^l surmonté d'un réfrigérant ascendant et muni d'un tube à brome, on place une solution éthérée de bromure de phénylmagnésium préparée en faisant réagir $12^g,5$ de magnésium sur 78^g de bromure de phényle et 500^g d'éther anhydre. Par le tube à brome, on verse successivement, par petites portions, une solution obtenue en dissolvant 100^g de *p*-diméthylamino-*o*-benzylbenzoate de méthyle dans 1^l d'éther anhydre. La réaction est vive; au début, il ne se produit aucun précipité, puis le liquide se trouble lorsqu'on a ajouté environ 50^g d'éther méthylique. On chauffe au bain-marie pendant 2 heures, et on laisse reposer jusqu'au lendemain. On trouve alors, au fond du ballon, un produit solide de couleur foncée, et au-dessus la solution éthérée limpide. On sépare cette dernière.

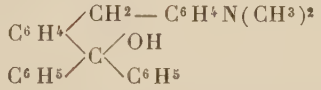
Produit solide. — On décompose le produit solide par l'eau glacée; la réaction est lente à se produire, mais dès qu'elle est commencée elle devient très vive. On ajoute la quantité d'acide sulfurique strictement nécessaire pour dissoudre la magnésie, on essore. Le produit essoré est constitué par une poudre grisâtre qu'on épuise à l'éther bouillant. La solution éthérée lavée à la soude,

séchée sur du carbonate de sodium, distillée en partie, puis placée dans un large cristallisoir, donne par évaporation, après addition d'une légère quantité de ligroïne, un produit blanc cristallisé que nous désignerons par A. La partie insoluble dans l'éther est traitée par un excès de benzène bouillant, on filtre la solution pour la séparer d'une petite quantité de magnésie non dissoute; il se dépose, par refroidissement, un produit très bien cristallisé en longues et fines aiguilles blanches que nous désignerons par B.

Solution éthérée. — La solution éthérée qui accompagnait le produit solide, à la fin de la réaction, est traitée par l'eau glacée et l'acide sulfurique, lavée à la soude, séchée sur du carbonate de sodium, fortement concentrée par distillation de l'éther, puis mise à évaporer dans un cristallisoir. Il se dépose d'abord une petite quantité du produit A, puis, comme résidu, on obtient une résine visqueuse contenant une assez grande proportion de diphényle (F. 70°) qu'on peut d'ailleurs séparer par entraînement à la vapeur d'eau. Sur 100g d'éther méthylique, on obtient environ 50g du produit A pur et 30g du produit B.

ÉTUDE DU COMPOSÉ A.

o-(p-diméthylamino) benzyl-triphénylcarbinol



(F. 139° nc.)

Propriétés. — Le corps A, préparé comme il vient d'être exposé ci-dessus, est soluble dans l'éther et dans la plupart des dissolvants organiques usuels : acétone, benzène, alcool méthylique et éthylique, acide acétique, etc. Il cristallise dans l'alcool éthylique très légèrement étendu d'eau en prismes fondant à 138°-139°. Il se dissout sans rougir dans l'acide acétique, et forme avec le chlorure de platine un

chloroplatinate très bien cristallisé, fondant à 180° en se décomposant.

L'acide sulfurique concentré le dissout en donnant un composé qui répond à la formule brute $(C^{28}H^{26}ON)SO^3H$.

Il réagit également sur la diméthylaniline, en donnant un composé tétraméthyldiaminé parfaitement cristallisé, fondant à 225°. Toutes nos tentatives pour le transformer en dérivé anthracénique ont échoué. Nous avons essayé à cet effet, sans aucun succès, l'action de l'acide sulfurique, de l'oxychlorure de phosphore, de l'anhydride acétique et du chlorure de benzoyle.

Les oxydants énergiques comme l'acide chromique le transforment en produits acides complexes, mais, par l'action du chloranile, on obtient avec un bon rendement le *p*-diméthylaminophényl-α-oxy-α-diphényl-α′α′-benzo-ββ′-dihydro-αα′-furfurane.

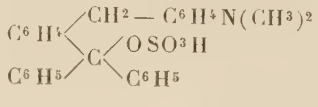
Analyses. — I. $0^g,1640$ de matière ont donné $0^g,5155$ de CO^2 et $0^g,1020$ de H^2O.

II. $0^g,1575$ de matière ont donné $0^g,4946$ de CO^2 et $0^g,1005$ de H^2O.

III. $0^g,3172$ de matière ont donné $10^{cm^3},5$ d'azote humide à 21° sous 758^{mm} ; soit :

	Trouvé.			Calculé pour
	I.	II.	III.	$C^{28}H^{27}ON$.
C pour 100.....	85,72	85,65	»	85,49
H pour 100	6,98	7,15	»	6,87
N pour 100	»	»	3,79	3,56

Action de l'acide sulfurique sur le o-(p-diméthylamino)-benzyl-triphénylcarbinol



(F. 240° ↑)

Préparation. — On traite 5^g du carbinol A par 20^{cm^3} d'acide sulfurique concentré, en chauffant au bain-marie

pendant 2 à 3 heures ; il se dépose par refroidissement, au bout de quelques heures, un corps légèrement coloré en rose, très bien cristallisé en paillettes soyeuses.

Propriétés. — Ce composé est soluble dans les alcools éthylique et méthylique, dans l'acide acétique bouillant, dans l'acétone ; peu soluble dans le benzène, très peu soluble dans l'éther et le chloroforme. Par refroidissement, il précipite de sa dissolution dans l'alcool bouillant sous forme d'aiguilles blanches formant feutrage. Son point de fusion n'est pas net. Mis sur le bloc Maquenne, il commence à fondre à partir de 200° environ, et se transforme en une résine qui fond à 240° en se décomposant.

Ce corps au contact de l'ammoniaque donne immédiatement, et sans chauffer, le produit primitif fondant à 140°.

Le bicarbonate de sodium a une action identique, avec dégagement d'acide carbonique. L'analyse montre par ailleurs que l'acide sulfurique a réagi suivant l'équation

$$C^{28}H^{27}ON + SO^4H^2 = H^2O + (C^{28}H^{16}ON)SO^3H.$$

Nous obtenons donc, comme dans la série benzoylée, l'éther sulfurique acide du carbinol. Le rendement est théorique.

Analyses. — I. $0^g,1950$ de substance ont donné $0^g,5080$ de CO^2 et $0^g,1090$ de H^2O.

II. $0^g,1640$ de substance ont donné $0^g,4235$ de CO^2 et $0^g,0890$ de H^2O.

III. $0^g,1895$ de substance ont donné $4^{cm^3},7$ d'azote humide à 19° sous 771^{mm} ; soit :

	Trouvé			Calculé pour
	I.	II.	III.	$(C^{28}H^{26}ON)SO^3H$.
C pour 100....	71,06	70,45	»	71,18
H pour 100....	6,27	6,08	»	5,72
N pour 100....	»	»	2,88	2,96

Dosage d'acide sulfurique. — On procède comme il a été indiqué pour le dérivé benzoylé.

Pour $0^g,550$ de substance il a été employé

$$(57^{cm^3},4 - 33^{cm^3},9) = 23^{cm^3},5$$

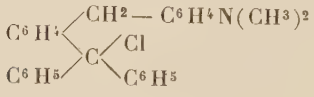
de soude $\frac{1}{10}$ normale, on a donc

$$SO^4H^2 = 23^{cm^3},5 \times 0,0049 = 0^g,1151;$$

soit donc en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $(C^{28}H^{26}ON)SO^3H$.
SO^4H^2 pour 100.....	20,93	20,71

Action de l'acide chlorhydrique



(F. 149° nc.)

On traite 5^g du carbinol en solution benzénique par un courant de gaz chlorhydrique sec, il se dépose un produit qu'on essore; on sèche celui-ci sur une assiette poreuse, et on le dissout dans l'acétone; par évaporation, on obtient de fines aiguilles de couleur rose pâle, qui fondent à 149°.

Ce composé est insoluble dans l'éther.

Traité par l'ammoniaque, il est immédiatement décoloré et donne le carbinol F. 140°.

Dosage de l'acide chlorhydrique. — On emploie le procédé déjà indiqué pour le dosage de l'acide sulfurique.

Pour $0^g,6850$ de matière, il a été employé

$$(54^{cm^3},2 - 37^{cm^3},0) = 17^{cm^3},2$$

de soude $\frac{1}{10}$ normale ; soit :

	Trouvé.	Calculé pour $(C^{28}H^{26})NCl$
HCl pour 100.....	9,16	8,62

Chloroplatinate.

On chauffe à l'ébullition une solution contenant 2^g du corps A dans 50^{cm^3} d'alcool, on ajoute une solution alcoolique contenant 1^g de chlorure de platine, et l'on maintient quelques instants sur le bain-marie. On obtient, par refroidissement, une précipitation de petites aiguilles microscopiques couleur brun rouge foncé fondant à 180° en se décomposant.

Analyses. — $0^g,5350$ de chloroplatinate ont donné $0^g,085$ de Pt; soit :

	Trouvé.	Calculé pour $(C^{28}H^{27}ON)^2PtCl^6H^2$.
Pt pour 100..	15,90	16,30

*Oxydation par le chloranile de l'*o-(p-*diméthylamino*)-*benzyl-triphénylcarbinol.*

L'oxydation de ce composé présente, comme nous l'avons déjà indiqué, un très grand intérêt puisqu'elle permet d'établir l'existence de la forme cétonique et par suite la tautomérie du *p*-diméthylaminophényl-α-oxy-α-diphényl-αα'-benzo'-ββ'-dihydro-αα'-furfurane. Nous avons essayé de produire cette oxydation de plusieurs manières différentes, en employant : le bichromate de sodium en solution acétique très étendue, le permanganate de potassium en solution acétonique, et enfin le chloranile.

Les deux premiers procédés ne nous ont pas donné de résultats très satisfaisants. Le dernier, par contre, a parfaitement réussi et nous avons obtenu, avec d'assez bons rendements, le *p*-diméthylaminophényl-α-oxy-α-diphényl-α'α'-benzo-ββ'-dihydro-αα'-furfurane. La réaction s'effectue comme nous l'avons indiqué à propos de l'*o*-(*p*-diméthyl-

amino) oxybenzyl-triphénylcarbinol; il faut faire réagir 2^{mol} de chloranile pour une molécule du carbinol et ajouter une molécule d'eau, la réaction se passe en effet suivant l'équation ci-après :

$$\begin{matrix} C^6H^4 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} CH^2 - C^6H^4N(CH^3)^2 \\ OH \\ C^6H^5 \end{matrix} + 2\,C^6Cl^4O^2 + H^2O$$

$$= \begin{matrix} C^6H^4 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} CO - C^6H^4N(CH^3)^2 \\ OH \\ C^6H^5 \end{matrix} + 2\,C^6Cl^4(OH)^2$$

On procède de la manière suivante :

Préparation. — Dans un ballon de 1^l surmonté d'un réfrigérant ascendant, on introduit 5^g du carbinol, 5^g de chloranile, 200^{cm^3} de benzène et quelques centimètres cubes d'eau. On chauffe pendant 1 heure au bain-marie (la solution, d'abord verte, devient bientôt rouge, et il se dépose une petite quantité de résine sur les parois du ballon). On traite ensuite la solution benzénique par l'acide chlorhydrique étendu de $\frac{1}{5}$ d'eau. La tétrachlorhydroquinone reste dans la solution benzénique, tandis que le produit cherché passe en partie dans l'acide chlorhydrique et se précipite en partie sous forme d'une résine visqueuse qui s'attache après les parois du ballon. On décante, on sépare le benzène, et l'on traite la solution chlorhydrique par un excès d'ammoniaque, on ajoute une petite quantité d'acétone (l'acétone, en dissolvant la résine, facilite la saponification par l'ammoniaque), et l'on chauffe au bain-marie. Lorsque l'acétone a été chassée, on laisse refroidir et l'on essore. On sépare ainsi une résine cristalline qu'on écrase sur une assiette poreuse. On reprend la poudre ainsi obtenue par l'alcool chlorhydrique bouillant, et, après dissolution, on neutralise, avec précaution, par l'ammoniaque. Il se précipite un produit cristallisé qu'on

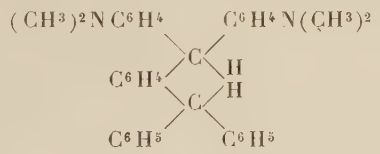
purifie par une nouvelle cristallisation dans l'alcool bouillant additionné d'une petite quantité de benzène.

On obtient ainsi de petits cristaux fondant à 170° en rougissant. Le rendement est de 50 pour 100 environ.

Propriétés. — Ce produit est identique à l'éther éthylique du *p*-diméthylaminophényl-α-oxy-α'-diphényl-α'α'-benzo-ββ'-furfurane. On peut d'ailleurs, en le saponifiant par l'acide sulfurique, obtenir ce dernier composé. On peut également, en le traitant par l'alcool méthylique et l'acide chlorhydrique, préparer l'éther méthylique fondant à 154° et, par condensation avec la diméthylaniline, obtenir les dérivés tétraméthyldiaminés fondant à 160° et 166°. L'identification est donc complète.

*Condensation de l'*o-(p-*diméthylamino)-benzyl-triphényl-carbinol avec la diméthylaniline.*

o-*phényl-benzyl-bis-*p-*.diméthylamino-triphényl-méthane*
(*Leucobase du vert malachite orthodiphényl-benzylé* L)



(F. 225° nc.)

Préparation. — 20g d'*o*-(*p*-diméthylamino) benzyl-triphénylcarbinol sont dissous dans 20cm³ d'acide acétique à l'ébullition, on ajoute 20g de diméthylaniline (la couleur devient verte). On maintient l'ébullition pendant 1 heure, puis, sans laisser refroidir, on ajoute de l'eau. Il se précipite alors un produit très divisé en masse volumineuse qui néanmoins s'essore bien. On lave à l'éther et à l'alcool froid, sur l'essoreuse elle-même, pour enlever la diméthylaniline qui souille le produit. On fait cristalliser

dans un mélange de benzène et d'alcool. Par refroidissement et évaporation de la solution, on obtient un corps très bien cristallisé en longues aiguilles et dont le point de fusion est 225°. Le rendement, en produit pur, est de 80 pour 100 environ.

Propriétés. — Ce composé est soluble dans le benzène, beaucoup moins dans l'alcool, insoluble dans la ligroïne.

Il est identique, comme composition et propriétés, au produit obtenu par réduction du bis-*p*-diméthylamino-phényl-αα-diphényl-α'α'-benzo-ββ'-dihydro-αα'-furfurane, au moyen de la poudre de zinc et d'acide acétique.

Nous avons essayé d'oxyder ce composé, dans le but d'obtenir, par un cycle de réaction inverse, le dérivé dont nous étions partis.

L'oxydation par le bioxyde de plomb, l'acide chromique, le bichromate de sodium en solution acétique, ne nous a donné que des produits non cristallisés.

Par contre, avec le chloranile, nous avons obtenu la matière colorante bleue déjà signalée par nous comme premier terme de réduction du dérivé benzodihydrofurfuranique tétraméthyldiaminé par la poudre de zinc et l'acide acétique.

Il résulte des propriétés indiquées ci-dessus que le produit de condensation de la diméthylaniline avec l'*o*-(diméthylamino) benzyl-triphénylcarbinol, ne saurait être le dérivé du tétraphénylméthane que faisait prévoir la théorie.

Il faut admettre qu'il s'est produit, dans cette condensation, une transposition moléculaire. Nous avons prouvé le bien fondé de cette hypothèse en condensant le carbinol diméthylaminé avec la diéthylaniline et réciproquement le carbinol diéthylaminé avec la diméthylaniline et en montrant que les composés obtenus par ces deux voies différentes sont identiques, la formule de constitution que

nous avons adoptée est donc parfaitement justifiée.

Analyses. — I. $0^g,1455$ de substance ont donné $0^g,4645$ de CO^2 et $0^g,0936$ de H^2O.

II. $0^g,2450$ de substance ont donné $12^{cm^3},6$ d'azote humide à 22° sous 759^{mm}; soit :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$C^{36}H^{36}N^2$.
C pour 100.....	86,97	»	87,04
H pour 100.....	7,21	»	7,27
N pour 100.....	»	5,82	5,64

Oxydation de l'o-phénylbenzyl-bis-p-diméthylamino-triphénylméthane par le chloranile.

Préparation. — Dans un ballon de 500^{cm^3} surmonté d'un réfrigérant ascendant, on place une solution de 5^g d'*o*-phénylbenzyl-bis-*p*-diméthylaminotriphénylméthane dans 200^{cm^3} de benzène, on ajoute 3^g de chloranile et l'on chauffe pendant 1 heure. La solution verdit de suite et peu à peu il se dépose un produit solide sur les parois du ballon. L'opération terminée, on décante le benzène; le produit solide qui est resté dans le ballon est lavé avec du benzène bouillant, puis dissout dans la plus petite quantité possible d'alcool. Il est d'ailleurs très soluble dans ce dissolvant. On ajoute ensuite une quantité d'éther suffisante pour amener la précipitation du produit. Il se dépose ainsi des aiguilles dichroïques à reflets violets qui, par écrasement, donnent une poudre bleu vert.

Propriétés. — Le produit, ainsi obtenu, constitue une belle matière colorante très soluble dans l'alcool et l'acétone, très peu soluble dans le benzène et l'éther; soluble en bleu dans l'acide acétique et les acides sulfurique et chlorhydrique très étendus, en rose pâle ou en jaune vert,

dans ces mêmes acides concentrés. Il fond vers 180° en se résinifiant. Le point de fusion n'est pas net.

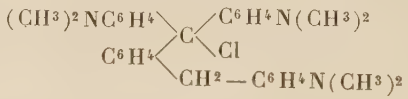
Par réduction au moyen de la poudre de zinc et de l'acide acétique, il donne l'*o*. phénylbenzyl-bis-*p*-diamino-triphénylméthane.

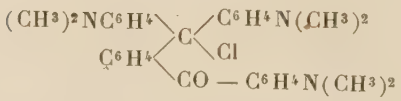
Sous l'action de la potasse alcoolique, il y a décoloration et mise en liberté de la base; l'analyse montre d'ailleurs que le composé répond à la formule $C^{78}H^{72}O^{4}N^{4}Cl^{4}$, soit $(C^{36}H^{36}ON^{2})^{2}C^{6}Cl^{4}O^{2}$.

On peut admettre qu'il s'est formé, au cours de la réaction, un produit d'addition avec le chloranile de la nature de ceux préparés par MM. Jackson et Clarke [1] par l'action de ce corps sur la diméthylaniline ou bien encore que la trétrachlorohydroquinone s'est unie à la base pour donner le composé $(C^{36}H^{36}ON^{2})^{2}C^{6}Cl^{4}(OH)^{2}$.

Il semblerait toutefois que, dans ce cas, cette combinaison dût se faire avec élimination de deux molécules d'eau, ce qui n'a pas lieu ici.

Ce composé possède des propriétés tinctoriales qui le rapprochent du vert malachite, dont il est un dérivé ortho-substitué. Il se rapproche également du chlorure de tétraméthyldiamino-triphénylcarbinol-*o*-diméthylaminobenzylé obtenu par Pignet (I) et du vert phtalique (II) :

(I)


(II)


Comme ces matières colorantes, il jouit d'un pouvoir tinctorial très grand. Il teint directement la laine et la soie

---

[1] Jackson et Clarke, *American chemical Journal*, t. XXXIV, 1905, p. 449.

en bain neutre et le coton mordancé au tannin émétique. Ces teintures sont très brillantes, et présentent une grande solidité à l'action des alcalis; propriété commune à la plupart des matières colorantes basiques du triphényl-méthane qui sont substitués en ortho par rapport au carbone méthanique, dans le noyau benzénique non dialcoylaminé.

Analyses. — I. $0^g,1270$ de substance ont donné $0^g,3420$ de CO^2 et $0^g,0695$ de H^2O.

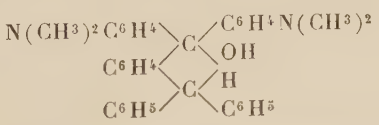
II. $0^g,1540$ de substance ont donné $0^g,4180$ de CO^2 et $0^g,0840$ de H^2O.

III. $0^g,2290$ de substance ont donné $8^{cm^3},0$ d'azote humide à 15° sous 760^{mm}.

IV. $0^g,5325$ de substance ont donné $0^g,2365$ de chlorure d'argent; soit:

	Trouvé.				Calculé pour
	I.	II.	II.	IV.	$(C^{36}H^{36}ON^2)^2C^6Cl^4O^2$.
C pour 100...	73,46	74,03	»	»	73,70
H pour 100...	6,14	6,11	»	»	5,67
N pour 100...	»	»	4,07	»	4,41
Cl pour 100...	»	»	»	10,69	11,19

o-phénylbenzyl-bis-p-diméthy'amino-triphénylcarbinol
(*base du vert malachite* o-*phénylbenzylé*)



(F. 189° nc.)

Préparation. — On traite le composé précédent, par la potasse alcoolique et l'on chauffe 30 minutes au bain-marie; on étend d'eau et l'on essore. Le produit, séché sur une assiette poreuse, est repris par l'alcool bouillant additionné d'une petite quantité de benzène. Par refroidissement, il cristallise sous forme de petites paillettes blanches,

qui se colorent d'ailleurs presque aussitôt légèrement en bleu sous l'influence des vapeurs acides du laboratoire. Le point de fusion est 189°.

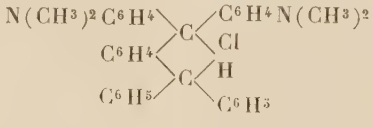
Propriétés. — Ce composé est très soluble dans le benzène, soluble dans l'alcool bouillant, insoluble dans la ligroïne. Il est soluble en bleu, dans les acides dilués, en vert dans l'acide chlorhydrique concentré, en rose dans l'acide sulfurique concentré.

Analyses. I. $0^g,1229$ de substance ont donné $0^g,3780$ de CO^2 et $0^g,0755$ de H^2O.

II. $0^g,2852$ de substance ont donné $13^{cm^3},5$ d'azote humide à 24° sous 762^{mm}; soit :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^{36}H^{36}ON^2$.
C pour 100.....	83,88	»	84,37
H pour 100.....	6,89	»	7,03
N pour 100.....	»	5,32	5,46

Chlorhydrate de l'o-phénylbenzyl-bis-p-diméthylaminotriphénylcarbinol (vert malachite-o-diphénylbenzylé)



(F. 160-170 ↑)

Préparation. — On traite la base par l'acide chlorhydrique très étendu d'eau, puis on ajoute une solution saturée de chlorure de sodium. Le chlorhydrate se précipite aussitôt; on essore, on sèche, et on le dissout dans l'eau bouillante. Par refroidissement, il se dépose en très fines paillettes dichroïques fondant vers 160°-170° en se décomposant.

Propriétés. — Ce composé est soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool et l'acétone, très peu soluble dans le benzène et l'éther.

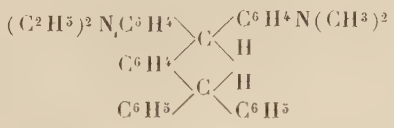
Analyses. — I. $0^g,1360$ de substance ont donné $0^g,4052$ de CO^2 et $0^g,0810$ de H^2O.

II. $0^g,2570$ de substance ont donné $12^{cm^3},2$ d'azote humide à 22° sous 758^{mm}.

III. $0^g,8340$ de substance ont donné $0^g,2055$ de $AgCl$; soit :

	Trouvé.			Calculé pour
	I.	II.	III.	$(C^{36}H^{35}N^2)Cl$.
C pour 100.....	81,26	»	»	81,43
H pour 100.....	6,67	»	»	6,59
N pour 100.....	»	5,32	»	5,27
Cl pour 100.....	»	»	6,40	6,69

o-*phénylbenzyl*-p-*diéthylamino*-p-*diméthylamino-triphénylméthane*



(F. 150° nc.)

La formation de ce composé présente une grande importance, car elle fournit une preuve à l'appui de l'hypothèse faite par nous sur sa constitution même.

On peut, en effet, l'obtenir de deux manières différentes, soit en partant du carbinol diméthylaminé A qu'on condense avec la diéthylaniline, soit inversement, en condensant le carbinol diéthylaminé A′ avec la diméthylaniline. Nous donnons ci-dessous le premier procédé de préparation.

Préparation. — On chauffe, à l'ébullition, pendant 1 heure, 10^g d'*o*-(*p*-diméthylamino)benzyl-triphényl-

carbinol en solution dans 300^{g} d'acide acétique, avec 10^{g} de diéthylaniline. On précipite ensuite par l'eau, on essore.

La poudre blanche ainsi obtenue est lavée avec une petite quantité d'alcool, puis essorée, séchée, et enfin reprise par de l'alcool bouillant additionné de benzène.

Par refroidissement, il se dépose une huile qu'on sépare de l'alcool; on dissout cette huile dans l'éther et l'on ajoute de la ligroïne; il se précipite au bout de quelques instants un composé blanc parfaitement cristallisé. Celui-ci est alors essoré, lavé avec de la ligroïne, puis repris par un mélange d'alcool bouillant et de pyridine. Par refroidissement, il se dépose de petits prismes fondant bien nettement à 150°. Cristallisé à nouveau dans un mélange de benzène et d'alcool, ce point de fusion ne varie pas.

Propriétés. — Ce composé est très soluble dans le benzène et la pyridine. Il est soluble dans l'éther, beaucoup moins soluble dans l'alcool, très peu soluble dans la ligroïne. Par oxydation au moyen du chloranile, il donne une matière colorante bleue.

Analyses. — I. 0^{g}, 1645 de substance ont donné 0^{g},5233 de CO^2 et 0^{g},1148 de H^2O.

II. 0^{g},2620 de substance ont donné 12$^{cm^3}$,5 d'azote humide à 18° sous 758^{mm}; soit :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$C^{38}H^{40}N^2$.
C pour 100	86,71	»	87,02
H pour 100	7,82	»	7,63
N pour 100	»	5,49	5,34

Chloranilate de l'o-phénylbenzyl-p-diéthylamino- triphénilcarbinol.

Préparations. — Ce composé se prépare comme son homologue tétraméthyldiaminé en oxydant le dérivé ci-

dessus décrit par le chlorani. Précipité par l'éther de ses solutions alcooliques il se présente sous forme de prismes mordorés. Il fond vers 170° en se décomposant.

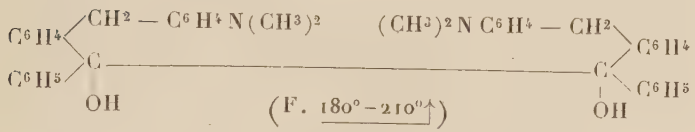
Analyse : Dosage de chlore. — $0^g,7350$ de substance ont donné $0^g,0987$ de chlorure d'argent.

Soit :

	Trouvé.	Calculé pour $(C^{38}H^{40}ON^2)^2C^6Cl^4O^2$.
Cl pour 100.....	10,40	10,70

ÉTUDE DU COMPOSÉ B.

o-(p-*diméthylamino*)*benzyl-benzopinacone*



Le produit B, que l'on obtient en même temps que l'*o*-(*p*-diméthylamino)benzyl-triphénylcarbinol (produit A), dans l'action du bromure de phénylmagnésium sur le *p*-diméthylaminobenzylbenzoate de méthyle, se présente, comme nous l'avons vu, sous forme de longues aiguilles qui se déposent par refroidissement des solutions de ce corps dans le benzène bouillant.

Ce produit est insoluble dans l'éther et l'alcool méthylique, soluble dans le benzène et le chloroforme, très soluble dans l'acide acétique qui le décompose partiellement ; il cristallise facilement dans un mélange de benzène et d'alcool, ou encore en précipitant par l'alcool sa solution chloroformique. Dans le benzène, il donne de longues aiguilles très nettes qui, par essorage, forment un feutrage. Le point de fusion de ce composé n'est pas net, car il se décompose sous l'action de la chaleur. Placé sur le

bloc Maquenne, à partir de 180°, il fond au bout de quelques instants, en se décomposant; à 210° la fusion est instantanée.

Analyses. — I. $0^g,1610$ de substance ont donné $0^g,4920$ de CO^2 et $0^g,1060$ de H^2O.

II. $0^g,2525$ de substance ont donné $0^g,7790$ de CO^2 et $0^g,1625$ de H^2O.

III. $0^g,3525$ de substance ont donné $14^{cm^3},3$ d'azote humide à 20° sous 758^{mm}; soit :

	Trouvé.			Calculé pour
	I.	II.	III.	$C^{22}H^{22}ON$.
C pour 100.....	83,15	83,98	»	83,80
H pour 100.....	7,38	7,21	»	7,25
N pour 100.....	»	»	4,62	4,41

Le corps répond donc à la formule brute ($C^{22}H^{22}ON$). Nous avons effectué une détermination de poids moléculaire par cryoscopie en employant comme dissolvant le bromure d'éthylène qui est sans action sur le composé B. Mais comme ce dernier est fort peu soluble, les solutions sur lesquelles nous avons opéré ne suivent plus exactement la loi de Raoult.

Les expériences ont donné les résultats suivants :

	Poids du dissolvant.	Poids de la substance.	Poids dans 100^{cm^3} du dissolvant.	Abaissement constaté.	Poids moléculaire mesuré.
I.....	72,6	0,570	0,785	0,125	740
II.....	101,6	0,570	0,561	0,019	730
III....	72,6	0,182	0,250	0,045	660
IV....	67,7	0,082	0,121	0,022	652

Poids moléculaire calculé pour $C^{44}H^{44}O^2N^2$..... 632

Le poids moléculaire ainsi déterminé diffère très peu du poids moléculaire calculé, pour la composition

$$C^{44}H^{44}O^2N^2.$$

Ce composé serait donc l'*o*-(*p*-diméthylamino)benzyl-benzopinacone.

Nous avons cherché à vérifier si ce composé donnerait avec l'acide sulfurique étendu les réactions indiquées par Thorn et Zincke (1), et Zaguemeny (2), pour son homologue la benzopinacone. Ces savants ont trouvé pour ce dernier produit les propriétés suivantes : par fusion la benzopinacone se transforme en benzophénone et diphénylcarbinol, l'alcool bouillant et l'acide acétique dilué la transforme en benzopinacoline, le chlorure de benzoyle donne la même réaction, l'anhydride acétique et la potasse alcoolique la transforme en benzophénone et benzhydrol. L'amalgame de sodium la convertit en benzhydrol.

L'action de ces différents réactifs sur notre produit conduit à des résines incristallisables. Mais si l'on dissout celles-ci dans une grande quantité d'alcool éthylique additionné de quelques centimètres cubes de benzène, on obtient au bout de plusieurs semaines, par évaporation très lente de cette solution, des prismes très développés que l'on peut séparer à la pince de la masse goudronneuse dans laquelle ils sont enrobés. Nous avons pu montrer ainsi que cette pinacone, sous l'action de la chaleur, de l'acide sulfurique étendu, du chlorure de benzoyle ou de la diméthylaniline, donne l'*o*-(*p*-diméthylamino)benzyl-benzophénone.

---

(1) Zincke, *Berichte*, t. X, p. 473.

(2) Zaguemeny, *Journal de la Société chimique russe*, t. XII, p. 426.

Action de l'acide sulfurique étendu.

o-(p-*diméthylamino*)*benzyl-benzophénone* ou
o-(p-*diméthylamino*)*benzyl-benzoylbenzène*

$$C^6H^4 \begin{cases} CH^2 - C^6H^4N(CH^3)^2 \\ CO - C^6H^5 \end{cases} \qquad \text{(F. 69° nc.)}$$

Préparation. — Ce produit s'obtient, comme nous l'avons indiqué, par l'action de l'acide sulfurique étendu sur l'*o*-(*p*-diméthylamino)benzyl-benzopinacone. A cet effet, 2^g de cette pinacone sont chauffés, pendant 1 heure, au bain-marie avec 80^g d'acide sulfurique à 4 pour 100. On neutralise ensuite la solution par de la soude et l'on extrait à l'éther. On obtient par évaporation une résine qu'on reprend par un mélange bouillant de benzène et d'alcool; on laisse évaporer lentement dans un flacon d'Erlenmeyer, et on retire, au bout de plusieurs semaines, des prismes très développés, baignés dans une forte proportion de résines visqueuses. On les sépare à la pince, on les lave avec précaution avec de l'alcool éthéré, et on les fait recristalliser par évaporation lente d'une solution benzénique additionnée d'alcool. Il se dépose un corps fondant à 69°. Le rendement est assez mauvais et n'atteint pas 20 pour 100. Nous avons essayé de distiller dans le vide les résines obtenues dans cette préparation, mais nous n'avons pas réussi à séparer, par ce procédé, un nouveau composé défini. Il distille bien un liquide visqueux, mais celui-ci ne passe pas à point fixe, et ne cristallise pas, malgré les essais que nous avons tentés à cet effet.

Propriétés. — Le composé fondant à 69°, obtenu comme il vient d'être indiqué ci-dessus, est très soluble dans l'éther et le benzène, beaucoup moins soluble dans l'alcool. L'analyse lui attribue la composition représentée par la formule brute $C^{22}H^{21}ON$ correspondant à l'*o*-(*p*-diméthyl-

amino)benzylbenzophénone, et non la composition $C^{22}H^{23}ON$, qui correspond à l'*o*-(*p*-diméthylamino)-benzyl-benzhydrol. Cependant, nous n'avons pas pu obtenir d'oxime ni de semi-carbazone avec ce composé [1]. D'ailleurs les quantités très faibles que nous possédons ne nous ont pas permis de pousser plus loin son étude.

Analyses. — I. $0^g,1716$ de substance ont donné $0^g,5235$ de CO^2 et $0^g,1050$ de H^2O.

II. $0^g,1410$ de substance ont donné $0^g,4357$ de CO^2 et $0^g,0855$ de H^2O.

III. $0^g,1469$ de substance ont donné $0^g,4505$ de CO^2 et $0^g,0899$ de H^2O.

IV. $0^g,2565$ de substance ont donné $10^{cm^3},3$ d'azote humide à 20° sous 758^{mm}; soit :

	Trouvé.				Calculé pour	
	I.	II.	III.	IV.	$C^{22}H^{21}ON$ (cétone).	$C^{22}H^{23}ON$ (hydrol).
C pour 100..	83,24	84,27	83,62	»	83,80	83,20
H pour 100..	6,86	6,80	6,80	»	6,66	7,22
N pour 100..	»	»	»	4,58	4,44	4,43

Action du chlorure de benzoyle.

1^g du corps B en solution dans la pyridine est traité par $0^g,50$ de chlorure de benzoyle; on chauffe 30 minutes; on ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique, puis l'on étend d'eau. Il se dépose une résine visqueuse, qu'on dissout dans un mélange d'acétone et d'éther. Cette résine, traitée par une petite quantité d'alcool éthylique, se prend en une masse blanche. Celle-ci est dissoute dans un mélange de benzène et d'alcool; cette solution, mise à

[1] Il faut remarquer toutefois que Pignet n'a pu obtenir ni oxime, ni phénylhydrazone, ni semi-carbazone avec l'*o*-(*p*-diméthylamino)-benzyl-(*p*-diméthylamino)benzoyl-benzène qui est l'homologue *p*-diméthylaminé du composé que nous avons obtenu.

évaporer lentement, donne des cristaux assez développés. Ce sont des prismes allongés fondant à 69°.

Ce composé présente le même point de fusion que celui obtenu dans l'action de l'acide sulfurique. (Le mélange des deux fond au même point.)

Action de la diméthylaniline.

On chauffe pendant 2 heures une solution acétique du produit B avec un excès de diméthylaniline. On précipite ensuite par l'eau, on neutralise par la soude et l'on entraîne la diméthylaniline à la vapeur d'eau. On obtient ainsi une résine visqueuse qui, traitée par le benzène et l'alcool, cristallise en partie. On lave les cristaux à l'éther avec précaution, et on isole ainsi un corps fondant à 69°, qui est en tout semblable au composé précédent.

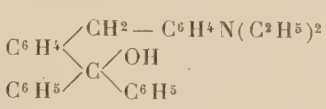
Action de la chaleur.

La chaleur décompose le produit B. Ce composé fond, en effet, à partir de 180°, en donnant une huile qui ne cristallise pas par refroidissement. Si l'on reprend celle-ci par le benzène et l'alcool, puis par un mélange d'alcool, d'éther et de ligroïne, comme il a été indiqué dans les préparations précédentes, on obtient, après plusieurs jours, des cristaux fondant à 69° enrobés dans une résine jaune incristallisable.

CHAPITRE II.

Action du bromure de phénylmagnésium sur le *p*-diéthylamino-*o*-benzylbenzoate de méthyle.

o-(p-*diéthylamino*)*benzyl-triphénylcarbinol*



(F. 114° nc.)

L'éther méthylique de l'acide *p*-diéthylamino-*o*-benzylbenzoïque a été obtenu par MM. Haller et Guyot sous forme d'une huile incristallisable (1).

C'est également sous cette forme que nous avons fait réagir cet éther sur le bromure de phénylmagnésium (2).

Préparation — Nous avons procédé, suivant la technique déjà exposée, en faisant tomber, par petites portions, une solution éthérée de *p*-diéthylamino-*o*-benzylbenzoate de méthyle dans la solution éthérée de bromure de phénylmagnésium.

Nous avons employé un léger excès ($2^{mol},5$) d'organomagnésien.

La réaction est assez vive, et il se dépose presque aussitôt un léger précipité rougeâtre. Après la dernière addition de la solution éthérée, on chauffe quelques

(1) Haller et Guyot, *Bull. Soc. chimique*, t. XXV, 1901, p. 202.

(2) Cet éther distille dans le vide à 250° sous 20^{mm}. Ainsi rectifié, il se présente sous la forme d'une huile très visqueuse qui se colore assez rapidement en brun. Au bout de plusieurs mois, aucune cristallisation ne s'est effectuée.

instants pour rendre la réaction plus complète, et on laisse au repos pendant 24 heures.

On décompose ensuite par l'eau glacée et l'on dissout la magnésie par une addition convenable d'acide acétique.

La solution éthérée séparée de la couche aqueuse est séchée sur du carbonate de sodium, filtrée et additionnée d'éther de pétrole. Elle laisse déposer, par évaporation, de petits cristaux qu'on reprend par l'alcool bouillant.

Le carbinol se dépose par refroidissement sous forme d'aiguilles fondant à 114°. Le rendement en produit pur est d'environ 70 pour 100.

Propriétés. — Ce composé est très soluble dans l'éther, d'où la ligroïne ne le précipite pas; il est soluble dans l'alcool bouillant, soluble dans le benzène, peu soluble dans la ligroïne.

Il présente des propriétés semblables à celles de son homologue diméthylaminé. Ainsi il se condense avec les dialcoylanilines pour donner un dérivé du triphénylméthane. Il se produit donc, dans cette condensation, une transposition moléculaire.

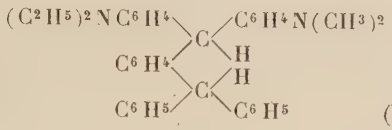
Analyses. — I. $0^g,1545$ de substance ont donné $0^g,5825$ de CO^2 et $0^g,1025$ de H^2O.

II. $0^g,1710$ de substance ont donné $0^g,5337$ de CO^2 et $0^g,1137$ de H^2O.

III. $0^g,2745$ de substance ont donné $8^{cm^3},5$ d'azote humide à 19° sous 754^{mm}; soit :

	Trouvé.			Calculé pour
	I.	II.	III.	$C^{30}H^{31}ON$.
C pour 100.....	85,18	85,12	»	85,51
H pour 100.....	7,44	7,45	»	7,36
N pour 100.....	»	»	3,53	3,32

o-phénylbenzyl-p-diéthylamino-p-diméthylamino-triphénylméthane



(F. 150° nc.)

Préparation. — On opère comme il a été déjà indiqué page 97; on chauffe le carbinol A′ en solution acétique avec un excès de diméthylaniline. Puis on précipite par l'eau, on essore, et on lave à l'alcool le produit ainsi isolé.

Par cristallisations successives dans l'alcool bouillant additionné d'une petite quantité de pyridine, puis dans le benzène et l'alcool, ce composé se dépose sous forme de petites aiguilles blanches fondant à 150°. Le rendement est de 75 pour 100 environ.

Propriétés. — Ce composé est très soluble dans le benzène et la pyridine, soluble dans l'éther, beaucoup moins soluble dans l'alcool, et très peu soluble dans la ligroïne.

Traité par le chloranile en solution benzénique, il donne une matière colorante verte identique à celle que nous avons obtenue en oxydant, par le chloranile, le dérivé isomère déjà décrit dans la série diméthylaminée.

Il résulte des propriétés ci-dessus énumérées que l'*o*-phénylbenzyl-*p*-diéthylamino-*p*-diméthylamino-triphénylméthane, obtenu comme il vient d'être exposé, est en tous points identique au composé isomère préparé par condensation du carbinol A diméthylaminé avec la diéthylaniline, ce qui justifie la formule que nous lui avons attribuée.

Analyses. — I. $0^g,1220$ de substance ont donné $0^g,3888$ de CO^2 et $0^g,0855$ de H^2O,

II. $0^g,2755$ de substance ont donné $13^{cm^3},2$ d'azote humide à 20° sous 760^{mm}; soit :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$C^{38}H^{40}N^2$.
C pour 100.....	86,92	»	87,02
H pour 100.....	7,86	»	7,63
N pour 100.....	»	5,48	5,34

QUATRIÈME PARTIE.

ACTION DU BROMURE DE PHÉNYLMAGNÉSIUM SUR LA DIMÉTHYLAMINO-3-ANTHRAQUINONE.

MM. Haller et Guyot [1] ont étudié l'action du bromure de phénylmagnésium sur l'anthraquinone; ils ont obtenu par réaction, soit sur un des groupements cétoniques, soit sur les deux groupements, le phényloxanthranol, et le diphényl-9.10-dioxy-9.10-dihydro-9.10-anthracène.

MM. Guyot et Staehling ont également préparé par le même procédé les homologues méthylés de ces deux derniers composés [2].

Padova [3] a étudié l'action du bromure de benzylmagnésium sur l'anthraquinone; il a préparé, mais avec de très mauvais rendements, le benzyloxanthranol, sans que l'attaque puisse être poussée plus loin.

Nous avons été conduit à étudier l'action du bromure de phénylmagnésium sur la diméthylamino-3-anthraquinone pour préparer, par une méthode qui ne laisse aucun doute sur leur constitution, les isomères de certains des composés que nous avons décrits dans la première Partie de ce travail. Nous pouvions en effet espérer que la diméthylamino-3-anthraquinone, soumise à l'action d'un excès de bromure de phénylmagnésium,

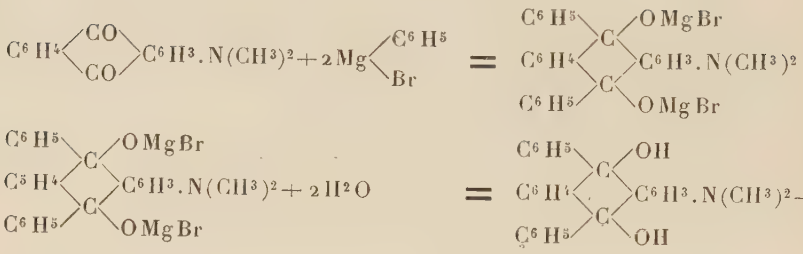
---

(1) Haller et Guyot, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 327, 1251.

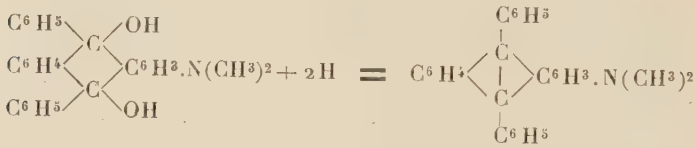
(2) Staehling, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 211.

(3) Padova, *Thèse de Doctorat ès Sciences physiques* (Paris), 1910, p. 5.

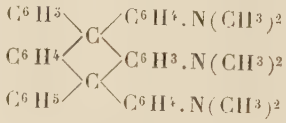
réagirait suivant l'équation suivante :



Ce composé réduit donnerait



isomère du *p*-diméthylaminodiphényl-9.10-anthracène que nous avons préparé par déshydratation de l'*o*-(*p*-diméthylamino)-oxybenzyl-triphénylcarbinol. Enfin, il était à prévoir, par analogie avec les composés homologues obtenus par MM. Haller et Guyot, Guyot et Staehling, que le diméthylamino-9.10-diphényl-9.10-dioxy-9.10-dihydro-9.10-anthracène se condenserait avec la diméthylaniline en donnant le dérivé suivant :



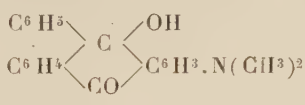
isomère du bis-*p*-diméthylaminophényl-9.9-diphényl-10.10-dihydro-9.10-anthracène, obtenu par nous en partant des composés benzodihydrofurfuraniques.

Le bromure de phénylmagnésium réagit bien sur la diméthylamino-3-anthraquinone dans le sens que nous avons développé ci-dessus, mais il se produit, à côté, des

réactions secondaires, et l'on obtient, le plus souvent, comme produit de cette action, une faible quantité seulement du composé cherché accompagné de goudrons noirâtres incristallisables. Nous avons successivement fait réagir, en proportions variables, une solution de bromure de phénylmagnésium sur une solution éthérée, éthérobenzénique ou éthéro-toluénique de la diméthylamino-3-anthraquinone, ou nous avons opéré inversement, en faisant tomber une solution de cette quinone, dans l'organomagnésien. Nous avons également essayé l'action du bromure de phénylmagnésium en solution dans la diméthylaniline suivant la méthode indiquée par Tchélintseff [1]. Ce dernier procédé ne nous a donné aucun résultat. Il faut se placer strictement dans les conditions que nous indiquons ci-après pour obtenir des rendements qui ne dépassent jamais d'ailleurs 30 pour 100 du rendement théorique.

I. Action du bromure de phénylmagnésium sur un excès de diméthylamino-3-anthraquinone.

Diméthylamino-3-phényl-9-(ou 10)-oxanthranol



(F. 270° nc.)

Préparation. — On fait tomber, goutte à goutte, à l'ébullition, dans une solution benzénique contenant 15g de diméthylamino-(3)-anthraquinone (soit $\frac{6}{100}$ de molécule), une solution éthérée de bromure de phénylmagnésium préparée à partir de 1g,5 de magnésium (environ $\frac{6}{100}$ de molécule). On chauffe pendant 6 heures, il se forme un précipité et l'on obtient une solution brun jaune. On décompose ensuite par l'eau glacée en ajoutant la

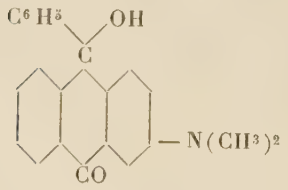
[1] Tchélintseff, *Journ. Soc phys. chim. russe*, t. XXXVII, 1905, p. 367-374.

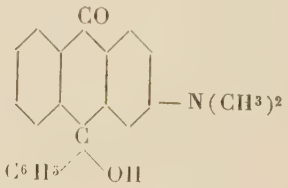
quantité théorique d'acide acétique; on essore, on obtient une poudre rouge orangée, qui après dessication est lavée plusieurs fois au toluène bouillant, pour enlever la diméthylamino-3-anthraquinone qui n'a pas réagi. On isole ainsi une poudre jaune clair qu'on dissout dans la pyridine bouillante. Le produit cristallise par refroidissement en petites paillettes microscopiques fondant à 270°. La solution éthéro-benzénique séchée sur du carbonate de sodium est mise à évaporer; elle laisse déposer de la diméthylamino-3-anthraquinone n'ayant pas réagi et en très faible quantité le produit jaune indiqué ci-dessus. Le rendement en produit pur est d'environ 30 pour 100.

Propriétés. — Le composé ainsi obtenu est insoluble dans l'alcool, l'éther et la ligroïne, très peu soluble dans le benzène et le toluène, soluble dans l'acide acétique et très soluble dans la pyridine.

Il colore l'acide sulfurique concentré en rouge grenat (cette coloration vire au bleu, au bout de quelques minutes). Il se condense avec les dialcoylanilines pour donner, par départ d'une molécule d'eau, un dérivé tétraméthyldiaminé. Enfin, il s'éthérifie assez facilement.

Ce composé est donc bien du type des phényloxanthranols, le bromure de phénylmagnésium n'ayant agi que sur un des groupements CO. Mais cette formule brute, si elle traduit la composition et la fonction du nouveau corps obtenu, ne permet point de préjuger de la constitution de la molécule qui peut être représentée par l'une ou l'autre des deux formules :





Remarquons d'ailleurs que ce composé est un isomère du diméthylaminophényl-9-oxanthranol trouvé, en petite quantité, par MM. Haller et Guyot [1] dans l'action du chlorure d'anthraquinone sur la diméthylaniline en présence de chlorure d'aluminium et préparé par Padova [2], en même temps que la tétraméthyldiaminodiphénylanthrone, en faisant réagir la diméthylaniline sur l'anthraquinone en présence de chlorure d'aluminium.

Ce diméthylamino-3-phényl-9-(ou 10)-oxanthranol se rapproche tout à fait comme caractères extérieurs et propriétés de son homologue que nous venons de décrire ci-dessus. Il est, comme lui, coloré en jaune orangé, assez peu soluble dans les divers solvants usuels, sauf la pyridine.

Les deux composés, en dehors de leurs points de fusion, se distinguent facilement par la coloration qu'ils donnent avec l'acide sulfurique. L'oxanthranol préparé par Padova donne une couleur rouge fuchsine qui persiste, tandis que son isomère, préparé par nous, donne une coloration rouge grenat qui vire au bleu assez facilement [3].

Nous avons essayé sur ce composé l'action du bromure de phénylmagnésium dans le but d'obtenir le diméthylamino-3-diphényl-9.10-oxy-9.10-dihydro-9.10-anthracène, mais cette réaction ne nous a donné aucun résultat : nous avons retrouvé, à côté d'une petite quantité de résine, la matière première inaltérée.

Analyses. — I. $0^g,1628$ de substance ont donné $0^g,4793$ de CO^2 et $0^g,0880$ de H^2O.

II. $0^g,1715$ de substance ont donné $0^g,5052$ de CO^2 et $0^g,0889$ de H^2O.

III. $0^g,1673$ de substance ont donné $0^g,4900$ de CO^2 et $0^g,0925$ de H^2O.

---

(1) Haller et Guyot, *Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 535.

(2) Padova, *Annales de Physique et Chimie*.

(3) Nous avons pu vérifier également que l'oxanthranol préparé par Padova se condense avec la diméthylaniline au sein de l'acide acétique pour donner la tétraméthyldiaminodiphényl-9.9-anthrone.

IV. $0^g,1968$ de substance ont donné 7^{cm^3} d'azote humide à 15° sous 754^{mm} ; soit :

	Trouvé.				Calculé pour
	I.	II.	III.	IV.	$C^{22}H^{19}O^2N$.
C pour 100.	80,30	80,34	79,89	»	80,03
H pour 100.	6,06	5,77	6,29	»	5,77
N pour 100.	»	»	»	4,13	4,26

Éther méthylique.

On l'obtient avec la plus grande facilité en chauffant à l'ébullition, pendant un quart d'heure environ, une solution de l'oxanthranol dans l'alcool méthylique avec quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique.

On précipite ensuite par l'ammoniaque. Le composé est plus soluble que l'oxanthranol dans les divers solvants. Il peut être séparé de ce dernier par extraction à l'alcool bouillant. Il cristallise par refroidissement de la solution dans l'alcool en paillettes soyeuses jaune pâle fondant à 183°.

Analyses. — I. $0^g,1685$ de substance ont donné $0^g,4950$ de CO^2 et $0^g,0940$ de H^2O.

II. $0^g,3524$ de substance ont donné $13^{cm^3},5$ d'azote humide à 23° sous 758^{mm} ; soit :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$C^{23}H^{21}O^2N$.
C pour 100...	80,11	»	80,00
H pour 100...	6,26	»	6,12
N pour 100...	»	4,30	4,08

Éther éthylique.

Se prépare comme le précédent. Il cristallise par refroidissement de la solution dans l'alcool en paillettes soyeuses jaune clair fondant à 169°.

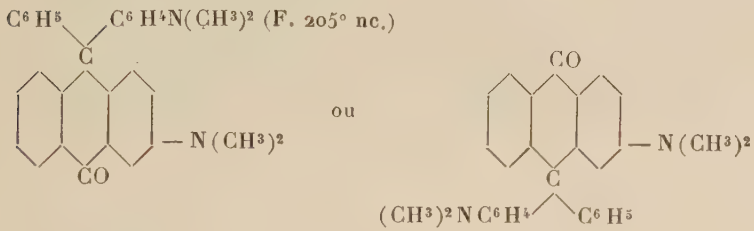
Analyses. — I. $0^g,1650$ de substance ont donné $0^g,4840$ de CO^2 et $0^g,1045$ de H^2O.

II. $0^g,2744$ de substance ont donné $10^{cm^3},2$ d'azote humide à 24° sous 762^{mm}; soit :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$C^{24}H^{23}O^2N$.
C pour 100...	80,00	»	80,22
H pour 100...	7,10	»	6,96
N pour 100...	»	4,18	3,90

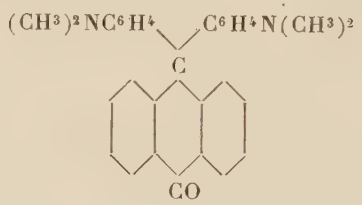
Condensation du diméthylamino-3-phényl-9-(ou 10)-oxanthranol avec la diméthylaniline.

Diméthylamino-(3)-diméthylaminodiphényl-9.9-(ou 10.10)-anthrone.



Préparation. — On chauffe 2^g de diméthylamino-3-phényl-9-oxanthranol en solution dans 100^{cm^3} d'acide acétique avec 4^g de diméthylaniline, le tout additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. La solution qui est verte à froid passe bientôt au rouge. On maintient l'ébullition pendant une heure environ; on ajoute ensuite quelques centimètres cubes d'eau. Par refroidissement il se dépose une très petite quantité de matière première n'ayant pas réagi. On filtre, on verse une plus grande quantité d'eau; il se forme un précipité blanc verdâtre très ténu qu'on rassemble en ajoutant de l'acétate de sodium dans la liqueur. On peut alors essorer, on obtient ainsi une poudre blanc verdâtre soluble dans l'éther, le benzène, peu soluble

dans l'alcool froid. Par évaporation lente d'une solution dans un mélange de benzène et d'alcool, il se dépose des petits prismes très légèrement colorés en vert et fondant à 205° (ceux-ci se dissolvent dans l'acide sulfurique sans coloration). Le rendement en produit pur est de 80 pour 100 environ. Ce composé est l'isomère de la tétraméthyldiaminodiphényl-9.9-anthrone



pséparé par MM. Haller et Guyot (1) par l'action du chlorure d'anthraquinone sur la diméthylaniline et trouvé également par Padova (2) dans l'action de la diméthylaniline sur l'anthraquinone en présence de chlorure d'aluminium.

Analyses. — I. $0^g,1355$ de substance ont donné $0^g,4160$ de CO^2 et $0^g,0833$ de H^2O.

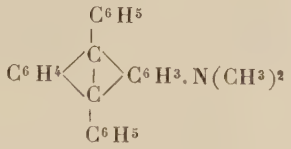
II. $0^g,2227$ de substance ont donné $13^{cm^3},5$ d'azote humide à 23° sous 756^{mm}; soit :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$C^{30}H^{28}ON^2$.
C pour 100...	83,73	»	83,33
H pour 100...	6,87	»	6,48
N pour 100...	»	6,80	6,48

(1) *Loc cit.*
(2) *Loc. cit.*

II. — Action d'un excès de bromure de phénylmagnésium.

p-*diméthylamino*-3-*diphényl*-9.10-*anthracène*



(F. 264° nc.)

Lorsqu'on fait réagir un excès de bromure de phénylmagnésium sur la diméthylamino-3-anthraquinone, on obtient, comme produit brut, des goudrons noirâtres visqueux très difficiles à purifier; néanmoins, nous avons pu, en modifiant méthodiquement les conditions de l'expérience et le traitement du produit brut de la réaction, isoler deux composés différents, le diméthylamino-3-diphénylanthracène que nous avons identifié, et un corps blanc (C) parfaitement cristallisé, soluble en vert dans l'acide sulfurique, dont nous n'avons pas pu établir la constitution d'une façon certaine.

Le premier s'obtient d'ailleurs en presque totalité lorsqu'on laisse, dans l'organo-magnésien, de la poudre de magnésium en excès.

Préparation. — Dans un ballon de 2^{l}, muni d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à brome, contenant une solution de bromure de phénylmagnésium dans 100^{cm^3} d'éther anhydre, préparée à partir de $7^{g},2$ de magnésium ($\frac{3}{10}$ de molécule) on fait tomber par l'entonnoir à brome 25^{g} (soit $\frac{1}{10}$ de molécule) de diméthylamino-3-anthraquinone en solution dans 750^{cm^3} de benzène. On chauffe 6 heures; le liquide devient vert noirâtre. On décompose par l'eau glacée et l'on ajoute la quantité théorique d'acide acétique pour dissoudre la magnésie.

La solution éthéro-benzénique est ensuite lavée à la soude, puis à l'eau, séchée sur du carbonate de sodium, filtrée et mise à évaporer dans un cristallisoir. Au bout de quelque temps, il se dépose un produit solide souillé de goudrons noirâtres dont la proportion augmente à mesure que la solution se concentre; il faut décanter avant que ceux-ci ne se soient déposés en trop grande quantité, sinon la purification serait rendue très difficile. Cette opération effectuée, on lave à plusieurs reprises le cristallisoir avec de l'éther; après ce lavage, il reste attaché aux parois un produit cristallin vert sale qu'on dissout dans le benzène bouillant; on précipite cette solution par la ligroïne et l'on essore; la poudre verte ainsi obtenue est séchée sur une assiette poreuse et mise à cristalliser à nouveau dans un mélange de benzène et d'alcool. On obtient ainsi de fines aiguilles microscopiques vertes fondant à 264°. Le rendement en produit pur ne dépasse pas 15 pour 100.

Propriétés. — Ce composé est soluble dans le benzène avec lequel il donne une magnifique fluorescence verte. Il est peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther et la ligroïne. Il se dissout dans l'acide sulfurique avec une très faible coloration vert pâle. Il est réduit par l'amalgame de sodium et l'alcool éthylique et donne le diméthyamino-3-diphényl-9.10-dihydroanthracène [1].

---

[1] *Composé* C. — Celui-ci s'obtient dans la préparation précédente, avec un rendement d'environ 15 pour 100, lorsqu'on a soin d'employer du bromure de phénylmagnésium tout à fait exempt de magnésium entraîné. Pour cela il est nécessaire, lors de la formation de cet organo-magnésien, d'ajouter un léger excès de bromure de phényle; il est également préférable de se servir de magnésium en ruban et non de magnésium en poudre. Enfin, lors de la décomposition par l'eau, il est indispensable d'employer seulement la quantité d'acide strictement nécessaire pour dissoudre la magnésie.

Dans ces conditions, il se dépose, par évaporation de la solution éthéro-benzénique, un produit solide que l'on essore avant qu'il ne soit

Analyses. — I. $0^g,1605$ de substance ont donné $0^g,5290$ de CO^2 et $0,0910$ de H^2O.

---

trop souillé par les goudrons noirâtres qui se déposent au fur et à mesure que la concentration de la solution augmente. On obtient ainsi une poudre blanc verdâtre, qu'on lavé avec un mélange d'éther et de ligroïne; on la traite ensuite par l'éther qui la dissout en laissant une certaine quantité de diméthylamino-3-diphénylanthracène.

La solution éthérée, additionnée d'éther de pétrole, laisse déposer par évaporation un produit blanc. On l'essore et on le purifie par dissolution dans l'alcool bouillant ; il se dépose par refroidissement sous forme de petits prismes blancs fondant à 140° pour former une résine qui fond ensuite très nettement à 176°. Ce composé est soluble dans l'éther, l'alcool bouillant, le benzène, l'acétone et la plupart des dissolvants organiques usuels; il est très peu soluble dans la ligroïne. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré, en donnant une coloration vert intense. Les solutions dans l'acide acétique réduisent l'iodure de potassium avec apparition dans la solution acétique d'une fluorescence violette; traité par le zinc et l'acide acétique, il donne un produit cristallin coloré en vert que nous n'avons pas pu préparer à l'état de pureté suffisante, étant donnée la petite quantité dont nous disposions, pour l'identifier avec le diméthylamino-3-diphényl-9.10-anthracène ou le *p*-diméthylamino-3-diphényl-9.10-dihydro-anthracène.

Le composé C semble donc présenter toutes les propriétés que devrait avoir le diméthylamino-3-diphényl-9.10-dioxy-9.10-dihydro-9.10-anthracène. Les analyses indiquent d'ailleurs une composition qui cadrerait avec cette constitution.

Néanmoins nous n'osons pas affirmer que c'est bien ce diol que nous avons obtenu, n'ayant pas réussi à identifier son produit de réduction et, d'autre part, les tentatives que nous avons faites pour préparer directement ce composé à partir du diméthylamino-3-phényloxanthranol ayant échoué.

Analyses du composé C.

I. $0^g,1625$ de substance ont donné $0^g,4807$ de CO^2 et $0^g,1037$ de H^2O.
II. $0^g,1361$ de substance ont donné $0^g,3696$ de CO^2 et $0^g,0778$ de H^2O.
III. $0^g,1342$ de substance ont donné $0^g,3766$ de CO^2 et $0^g,0794$ de H^2O.
IV. $0^g,2020$ de substance ont donné $5^{cm^3},6$ d'azote humide à 20° sous 755^{mm}.

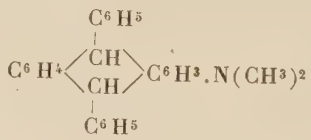
Soit :

	Trouvé.				Calculé pour
	I.	II.	III.	IV.	$C^{28}H^{25}O^2N + C^2H^5OH$.
C pour 100.....	80,61	80,14	80,12	»	79,50
H pour 100.....	7,13	6,41	6,59	»	6,85
N pour 100.....	»	»	»	3,20	3,10

II. $0^g,2100$ de matière ont donné $6^{cm^3},6$ d'azote humide à 15° sous 768^{mm}; soit :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$C^{28}H^{23}N$.
C pour 100...	89,90	»	90,08
H pour 100...	6,33	»	6,19
N pour 100...	»	3,70	3,75

Diméthylamino-3-diphényl-9.10-dihydroanthracène



(F. 240° nc.)

Dans un ballon de 3^l, muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit 5^g de diméthylaminodiphénylanthracène, 1500^{cm^3} d'alcool éthylique, et l'on ajoute 200^g d'amalgame de sodium; on chauffe ensuite, au bain-marie, pendant 24 heures. Au bout de ce temps, on décante pour séparer le mercure et l'on précipite par l'eau. Le composé se dépose à l'état cristallisé. On peut le purifier en le dissolvant dans un mélange bouillant de benzène et d'alcool. Par refroidissement, on recueille des aiguilles fondant à 240°, très légèrement colorées en vert. Le rendement est théorique.

Ce corps s'oxyde très facilement et, à la longue, les cristaux, exposés à l'air, verdissent en se transformant partiellement en carbure anthracénique. Le composé est soluble dans le benzène, beaucoup moins dans l'alcool, insoluble dans la ligroïne.

Analyses. — I. $0^g,1570$ de substance ont donné $0^g,5145$ de CO^2 et $0^g,0925$ de H^2O.

II. $0^{g},3540$ de substance ont donné $12^{cm^3},2$ d'azote humide à 22° sous 762^{mm}; soit :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$C^{28}H^{25}N$.
C pour 100...	89,37	»	89,60
H pour 100...	6,61	»	6,66
N pour 100...	»	3,91	3,75

CONCLUSIONS.

Des recherches qui précèdent nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

I. Les acides *p*-dialcoylamino-*o*-benzoylbenzoïques possèdent, comme l'acide *o*-benzoylbenzoïque, deux formes tautomères, une forme cétonique et une forme oxylactonique caractérisées par des éthers méthyliques différents.

II. L'action du bromure de phénylmagnésium sur ces deux éthers nous a donné un seul et même composé.

III. L'étude des propriétés de ce dérivé nous a conduit à admettre : qu'il possédait également deux formes tautomères, une forme oxydique et une forme cétonique. Si l'on écarte cette hypothèse, en n'adoptant que l'existence de la forme cétonique, plus particulièrement démontrée, il faut supposer alors, qu'il s'effectue une transposition moléculaire dans l'action de ce composé sur les dialcoylanilines, en milieu acétique.

IV. Le produit de cette condensation avec la diméthylaniline est susceptible, sous l'action de l'acide sulfurique, de se transformer en un dérivé anthracénique identique à celui obtenu par l'action du bromure de phénylmagnésium sur la tétraméthydiaminodiphénylanthrone; ce résultat montre bien que les deux noyaux benzéniques diméthylaminés sont fixés sur le même atome de carbone, et vient à l'appui des conclusions précédentes.

V. Nous avons établi qu'il se produit une transposition

moléculaire dans l'action de la diméthylaniline en milieu acétique sur le *o*-(*p*-diméthylamino)benzyl-triphényl-carbinol.

VI. Nous avons constaté que toutes les condensations anthracéniques, auxquelles se sont prêtés les composés que nous avons préparés, se produisent toujours de manière à laisser en dehors du noyau anthracénique les radicaux benzéniques dialcoylaminés.

Nous avons été amené à préparer, au cours de nos recherches, les composés suivants encore inconnus :

PREMIÈRE PARTIE.

Action du bromure de phénylmagnésium sur les p-*dialcoylamino*-o-*benzoylbenzoate de méthyle.*

CHAPITRE PREMIER.

p-diméthylaminophényl-α-oxy-α-diphényl-α′α′-benzo-ββ′-dihydro-αα′-furfurane.

[*o*-(*p*-diméthylamino) benzoyl-triphénylcarbinol].

Sulfate, chlorhydrate, chloroplatinate, oxime, éther éthylique et méthylique de ce composé.

o-(*p*-diméthylamino) oxybenzyl-triphénylcarbinol.

p-diméthylaminophényl-αα-diphényl-α′α′-benzo-ββ′-dihydro-αα′-furfurane.

p-diméthylaminodiphényl-9.10-anthracène.

p-diméthylaminodiphényl-9.10-dihydro-9.10-anthracène.

o-(*p*-diméthylamino) oxybenzyl-diphényl-(*p*-diméthylamino) benzyl-benzène.

o-(*p*-diméthylamino) oxybenzyl-diphényl-(*p*-diéthylamino) benzylbenzène.

Bis-*p*-diméthylaminophényl-αα-diphényl-α′α′-benzo-ββ′-dihydro-αα′-furfurane.

o-phénylbenzyl-bis-*p*-diméthylamino-triphénylméthane.

p-diméthylamino-*p*-diéthylamino-diphényl-αα-diphényl-α′α′-benzo-ββ′-dihydro-αα′-furfurane.

Bis-*p*-diméthylaminophényl-9.9-oxy-10-phényl-10-dihydro-9.10-anthracène.

Bis-*p*-diméthylaminophényl-9.9-*p*-diméthylaminodiphényl-10.10-dihydro-9.10-anthracène.

Bis-*p*-diméthylaminophényl-9.9-*p*-diéthylaminophényl-10.10-dihydro-9.10-anthracène.

Bis-*p*-diméthylamino-9.9-méthoxy-10-phényl-10-dihydro-9.10-anthracène.

Bis-*p*-diméthylamino-9.9-éthoxy-10-phényl-10-dihydro-9.10-anthracène.

Bis-*p*-diméthylaminophényl-9.9-phényl-10-dihydro-9.10-anthracène.

p-diéthylamino-*p*-diméthylamino-diphényl-9.9-oxy-10-phényl-10-dihydro-9.10-anthracène.

CHAPITRE DEUXIÈME.

p-diméthylamino-*o*-benzoylbenzoate de méthyle (deuxième forme).

CHAPITRE TROISIÈME.

p-diéthylaminophényl-α-oxy-α-diphényl-α′α′-benzo-ββ′-dihydro-αα′-furfurane.

Éthers éthylique et méthylique, oxime, de ce composé.

o-(*p*-diéthylamino) oxybenzyl-triphénylcarbinol.

Bis-*p*-diéthylaminophényl-αα-diphényl-α′α′-benzo-ββ′-dihydro-αα′-furfurane.

Bis-*p*-diméthylaminophényl-9.9-oxy-10-phényl-10-dihydro-9.10-anthracène.

Bis-*p*-diméthylaminophényl-9.9-*p*-diéthylaminodiphényl-10.10-dihydro-9.10-anthracène.

Bis-*p*-diéthylaminophényl-9.9-*p*-diméthylaminodiphényl-10.10-dihydro-9.10-anthracène.

DEUXIÈME PARTIE.

Action du bromure de phénylmagnésium sur la tétraméthyldiamino-diphénylanthrone.

Bis-*p*-diméthylaminophényl9.-9-oxy-10-phényl1-0-dihydro-9.10-anthracène.

TROISIÈME PARTIE.

Action du bromure de phénylmagnésium sur les p-dialcoylamino-o-benzylbenzoate de méthyle.

CHAPITRE PREMIER.

o-(*p*-diméthylamino) benzyl-triphénylcarbinol.

Sulfate, chlorhydrate, chloroplatinate de cette base.

o-phénylbenzyl-bis-*p*-diméthylamino-triphénylméthane.

o-phénylbenzyl-bis-*p*-diméthylamino-triphénylcarbinol.

Chlorhydrate et chloranilate de cette base.

o-phénylbenzyl-*p*-diéthylamino-*p*-diméthylamino-triphénylméthane.

Chloranilate de l'*o*-phénylbenzyl-*p*-diméthylamino-*p*-diéthylamino-*o*-triphénylcarbinol.

o-(*p*-diméthylamino) benzyl-benzopinacone.

o-(*p*-diméthylamino) benzyl-benzophénone.

CHAPITRE SECOND.

o-(*p*-diéthylamino) benzyl-triphénylcarbinol.

o-phénylbenzyl-bis-*p*-diéthylamino-triphénylméthane.

QUATRIÈME PARTIE.

Action du bromure de phénylmagnésium sur la diméthylamino-anthraquinone.

Diméthylamino-(3)-phényl-9-(ou 10)-oxanthranol.

Diméthylamino-(3)-phényl-9-(ou 10)-méthoxy-9-(ou 10) anthranol.

Diméthylamino-(3)-phényl-9-(ou 10)-éthoxy-9-(ou 10)-anthranol.

Diméthylamino-(3)-*p*-diméthylaminodiphényl-9-(ou 10)-anthrone.

Diméthylamino-(3)-diphényl-9.10-anthracène.

Diméthylamino-(3)-diphényl-9.10-dihydro-9.10-anthracène.

Vu et approuvé :

Paris, le 8 novembre 1911.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Paul APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 8 novembre 1911.

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

L. LIARD.

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Phénomènes d'adsorption et de teinture.

Vu et approuvé :

Paris, le 8 novembre 1911.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Paul APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 8 novembre 1911.

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

L. LIARD.

48476 Paris. — Imp. GAUTHIER-VILLARS, 55, quai des Grands-Augustins.

48476 PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Grands-Augustins, 55.